

01-16-01

GAU 1753

PATENT
514425-3732

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s) : Osan et al. //
U.S. Serial No. : 09/331,729 //
U.S. Filing Date : August 26, 1999 //
For : **TONER FOR DEVELOPMENT OF
ELECTROSTATICALLY CHARGED IMAGE
CONTAINING POLYOLEFIN RESIN HAVING
CYCLIC STRUCTURE**

8/w.m.
3/2/00

Examiner : Janis L. Dote
Group Art Unit : 1753

745 Fifth Avenue
New York, New York 10151EXPRESS MAIL

Mailing Label Number: EL742673497US

Date of Deposit: January 12, 2001

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" Service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

Charles Jackson
(Typed or printed name of person mailing paper or fee)

Charles Jackson
(Signature of person mailing paper or fee)

TELEFACSIMILE CENTER 1750

RECEIVED

COMMUNICATION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Further to the Amendment filed December 8, 2000, enclosed is a verified English translation of Japanese Priority Document No. WO98/29783 filed December 25, 1997.



Any additional fee occasioned by this paper, including with respect to the claim
Amendment herewith and the Petition for Extension of Time, or any overpayment in those fees,
may be charged or credited to Deposit Account No. 50-0320.

Respectfully submitted,

FROMMER LAWRENCE & HAUG LLP

By:


Grace L. Pan
Reg. No. 39,440
TEL: (212) 588-0800
FAX: (212) 588-0500





GREGOR HARTMANN
JAPANESE-ENGLISH TRANSLATION
137 OAK STREET
RIDGEWOOD, NEW JERSEY 07450-2508
Voice: 201-445-2263 Fax: 201-445-5025

TRANSLATION from Japanese to English

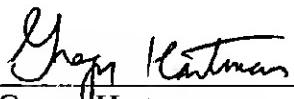
CERTIFICATE OF ACCURACY

I swear that I am a translator of the Japanese and English languages, a professional provider of translations, accredited by the American Translators Association for Japanese to English translation;

that I am thoroughly familiar with these languages and have carefully made and verified the attached translation from the original document in the Japanese language, to wit:

WO98/29783 – Toner for Electrostatic Image Development Containing Polyolefin Resin Having Cyclic Structure

and that the attached translation is a true and correct English version of the original to the best of my knowledge and belief.

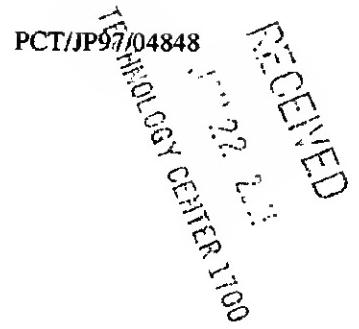


Gregor Hartmann Jan. 11 - 2001
Date

TECHNOLOGY CENTER 1700

RECEIVED
JAN 12 2001

A circular stamp with the words "U.S. BUREAU OF ENGRAVING AND PRINTING" repeated twice around the outer edge and "PRINTED IN U.S.A." in the center.



SPECIFICATION

Toner for Electrostatic Image Development
Containing Polyolefin Resin Having Cyclic Structure

The present invention pertains to toner for electrostatic image development. More specifically, it pertains to a toner with superior fixability, anti-spent toner effect, excellent transparency, and image sharpness when fixing dry one-component magnetic toner, dry one-component nonmagnetic toner, wet two-component toner, dry composite toner, wet-dry toner, and liquid toner.

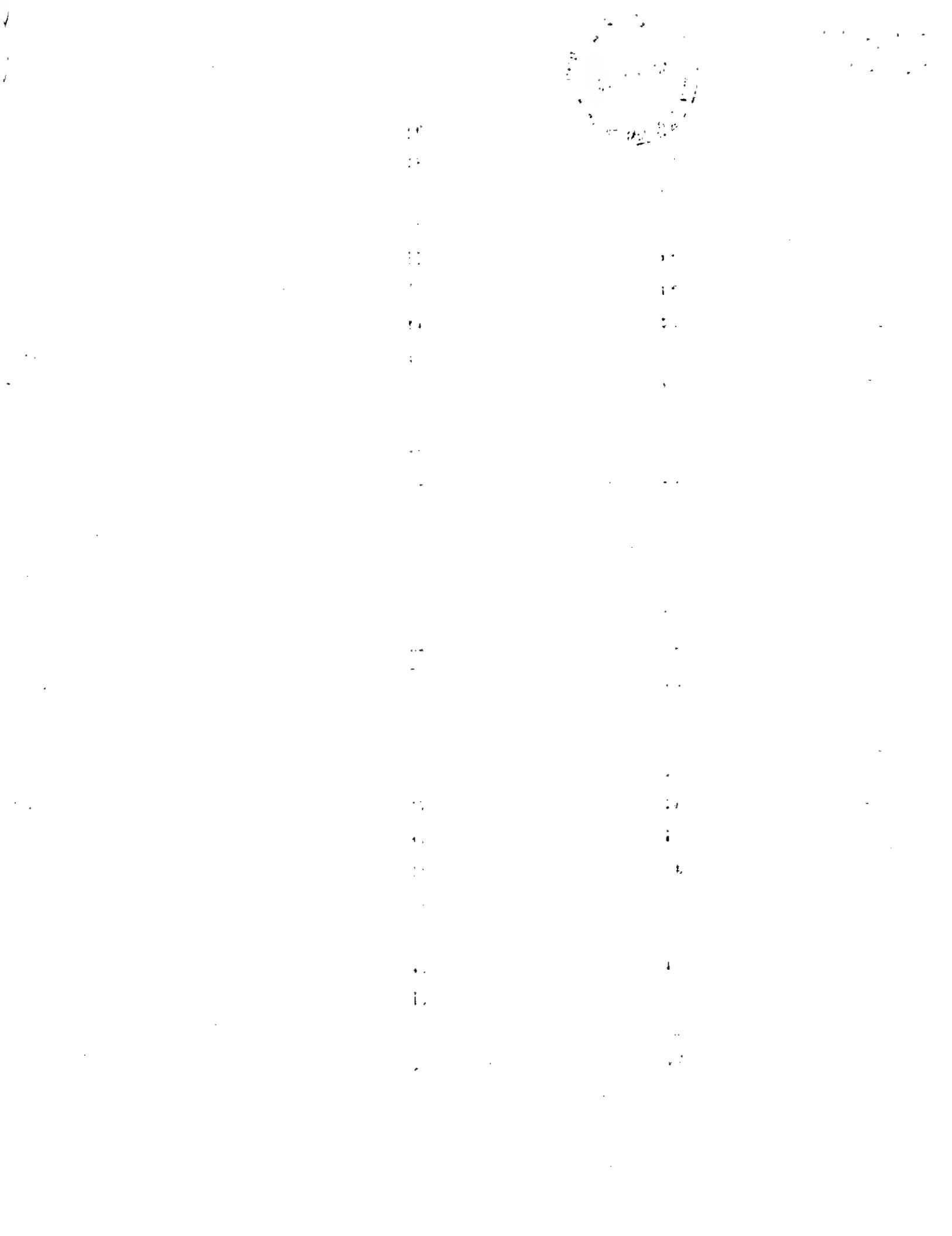
The present invention also pertains to the aforesaid toner applied to copiers, printers, fax machines, color copiers, color laser copiers, and high-speed electrophotographic printing machines.

The spread of office automation involving electrostatic image development copiers and printers has increased demand for copied images with high quality, namely good sharpness, optical transparency, and fixability.

Given this situation, in Japanese Patent Application Hei 7-354063 (submitted December 29, 1995), which was unpublished when the present application was submitted, the inventors described using a polyolefin resin having a cyclic structure as a binder resin for toner for hot-roller-type electrostatic image development copiers and printers and making the content of the aforesaid high-viscosity polyolefin resin less than 50 wt.% based on the whole binder resin, and thereby resolving or improving the aforesaid problems and obtaining sharp high-quality copied images with superior fixability, optical transparency, and anti-spent toner properties. These features were realized when used for color toner.

Nevertheless, the aforesaid invention was not able to achieve a wide nonoffset temperature range sufficient for practical use, and it did not achieve sufficient high-speed fixability for application to the continuing acceleration of copy speeds.

Also, a variety of fixing methods are employed for fixing a toner image to ordinary paper or OHP film, etc., such as hot roller fixing, hot belt fixing, pressure fixing, radiated heat fixing, flash fixing, etc., but demands for energy conservation are



increasing, as symbolized by the recent Energy Star regulations, and there is strong demand for development of a toner that can be fixed at low temperature and low pressure. Therefore the thermal characteristics and mechanical characteristics of a conventional styrene alkyl resin, polyester resin, or the polyolefin resin having a cyclic structure described in Japanese Patent Application Hei 7-354063 are such they cannot be applied to future low temperature and low pressure [fixing]. These resins also have the defect that if their thermal characteristics are improved the toner's storage stability deteriorates.

Incidentally, Table 1 shows the general formulations for toner for electrostatic image development copiers and printers.

Table 1. Toner General Formulations

(Unit: wt.%)

	Binder Resin	Colorant	Charge Control Agent	Functional Additive	Magnetic Powder	Solvent
Dry two-component type	50~100	0~20	0~10	0~20	---	---
Dry nonmagnetic one-component type	50~100	0~20	0~10	0~20	---	---
Dry magnetic one-component type	0~100	0~20	0~10	0~20	0~60	---
Dry composite type	50~100	0~20	0~10	0~20	---	---
Wet-dry toner	15~50	0~10	0~5	0~10	---	50~70
Liquid toner	15~50	0~10	0~5	0~10	---	50~70

The issue of the present invention is to provide a toner in a dry two-component, dry nonmagnetic one-component, dry magnetic one-component, dry composite, wet-dry, and liquid toner developing agent that, in addition to the effect achieved in Japanese Patent Application Hei 7-354063, achieves a wide nonoffset temperature range sufficient for practical use, has fixability sufficient for high-speed copying, and as a result has a higher quality copy image, i.e. fixability, optical transparency, and sharpness, in electrostatic image development copiers and printers.

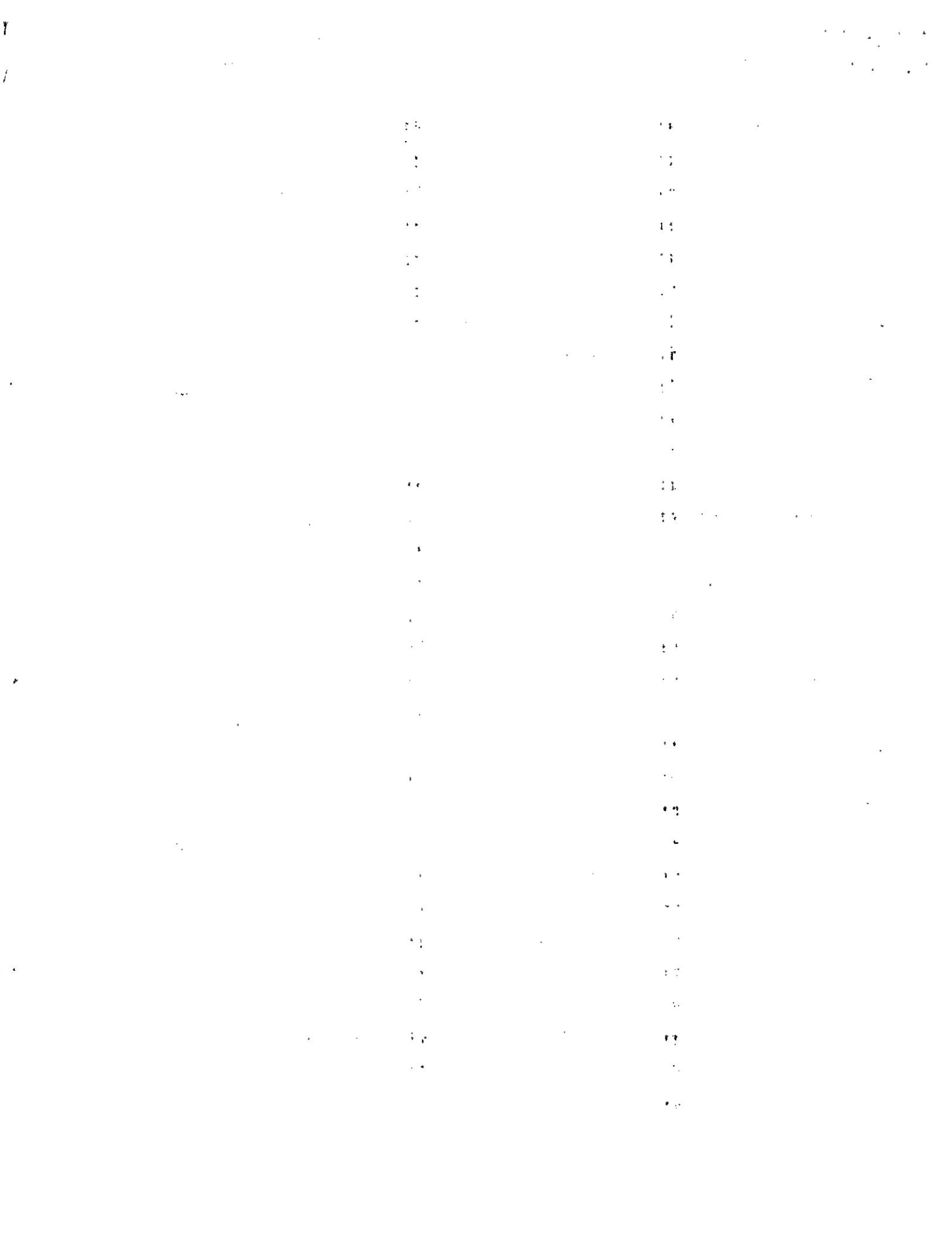
This issue is resolved by using a binder resin that includes at least a polyolefin resin having a cyclic structure as a binder resin; the polyolefin resin having a cyclic structure consists of a resin or resin fraction having a number-average molecular weight (M_n) less than 7,500 as measured by GPC and a resin or resin fraction having a GPC number-average molecular weight of 7,500 or higher. Moreover, in this polyolefin resin

having a cyclic structure the content of a resin or resin fraction having an intrinsic viscosity (i.v.) ≥ 0.25 dl/g and a heat deformation temperature (HDT) of 70°C or higher as measured by the DIN 53461-B method and a number-average molecular weight (M_n) of 7,500 or higher as measured by GPC and a weight-average molecular weight (M_w) of 15,000 or higher is less than 50 wt % based on the whole binder resin.

Therefore the present invention pertains to an electrostatic image development toner whose main components are a binder resin, colorant, functional additive (usually wax as a releasing agent) and charge control agent; the electrostatic image development toner is characterized in that the aforesaid binder resin includes the aforesaid polyolefin resin having a cyclic structure under the aforesaid parameters.

The polyolefin resins having a cyclic structure used here are copolymers of cyclic and/or polycyclic compounds having at least one double bond, such as α -olefins such as ethylene, propylene, butylene, etc. (acyclic olefins, in a broad sense) and cyclohexene, norbornene, tetracyclodecane (TCD), and dicyclopentadiene (DCPD). These are colorless and transparent and have high light transmittance. This polyolefin resin having a cyclic structure is a polymer obtained by a polymerization method using a catalyst such as a metallocene catalyst, Ziegler catalyst and metathesis polymerization (metathese polymerization), i.e. a double bond opening and a ring-opening polymerization reaction.

Examples of the synthesis of this polyolefin resin having a cyclic structure are disclosed in Japanese Laid-open Patent Application Hei 5-339327, Japanese Laid-open Patent Application Hei 5-9223, Japanese Laid-open Patent Application Hei 6-271628, the specification of European Laid-open Patent Application (A) No. 203799, the specification of European Laid-open Patent Application (A) No. 407870, the specification of European Laid-open Patent Application (A) No. 283164, the specification of European Laid-open Patent Application (A) No. 156464, Japanese Laid-open Patent Application Hei 7-253315, etc. According to these, one or more cycloolefin monomers is polymerized with one or more acyclic olefin monomers, depending on the circumstances, in the presence of a catalyst consisting of at least one type of metallocene consisting of zirconium or hafnium and a cocatalyst such as aluminoxane, etc. at



-78~150°C, preferably 20~80°C, and pressure 0.01~64 bars. Other useful polymers are described in European Laid-open Patent Application (A) No. 317262; a copolymer of hydrogenated polymer and styrene and dicyclopentadiene can also be used.

A metallocene catalyst becomes activated if the metallocene catalyst is dissolved in an inactive aliphatic or aromatic hydrocarbon, so the metallocene catalyst is dissolved in toluene, for example, and undergoes preliminary activation and reaction in the solvent.

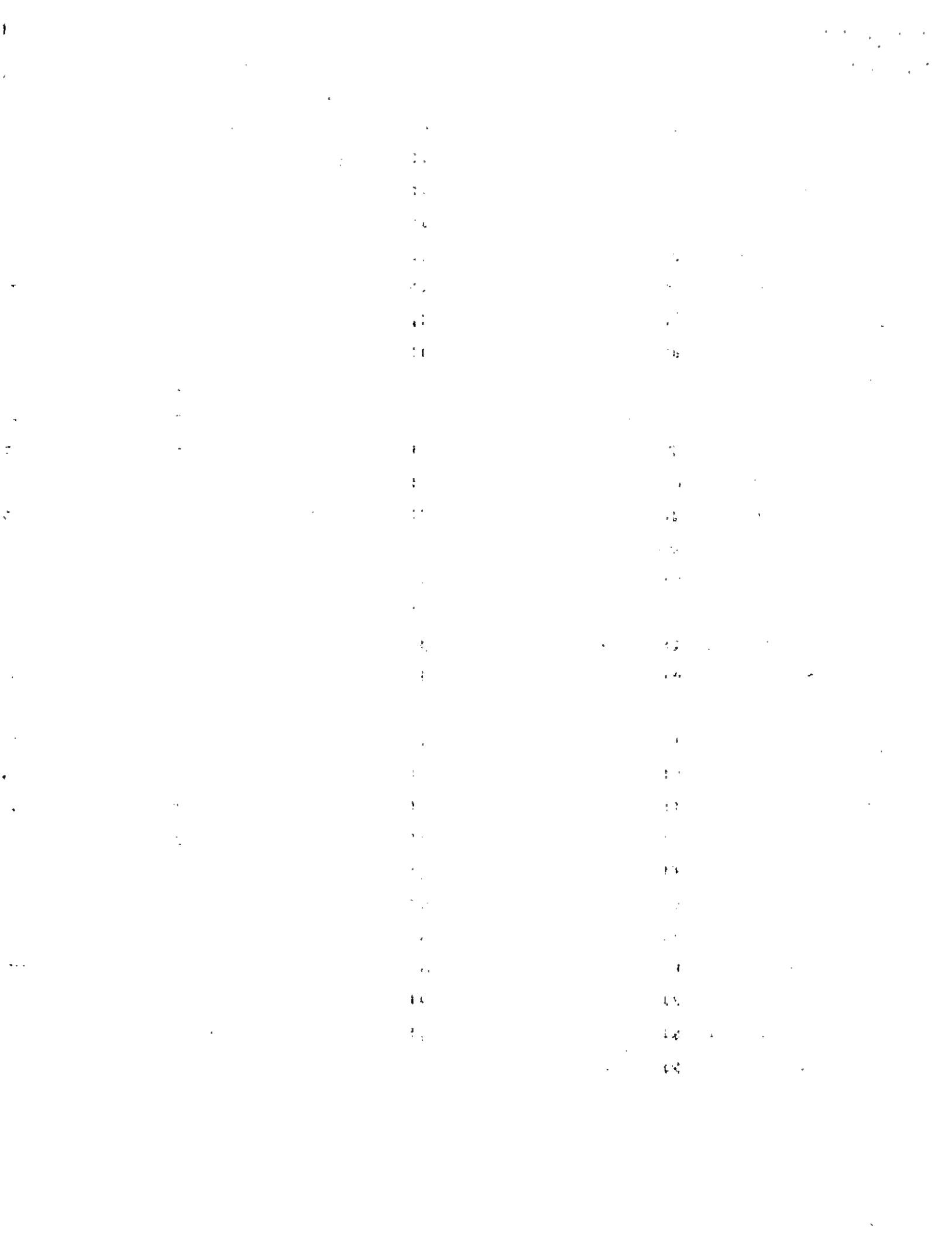
Important COC properties are the softening point, melting point, viscosity, dielectric characteristics, anti-offset window (anti off set window), and transparency. These can be beneficially adjusted by selecting monomer/comonomer, the ratio between monomers in a copolymer, molecular weight, molecular weight distribution, hybrid polymer, blend, and additives.

Also, the reaction charge mole ratio between acyclic olefin and cycloolefin can be modified over a wide range depending on the polyolefin resin having a cyclic structure that is the goal. It is preferably adjusted to 50:1~1:50; especially preferred is 20:1~1:20.

If a total of two types of compounds are charged and reacted as the copolymerization components—ethylene as the acyclic olefin and norbornene as the cycloolefin—the glass transition point (Tg) of the polyolefin resin having a cyclic structure that is the reaction product is strongly affected by their charge ratio, and Tg has a tendency to rise as norbornene content increases. For example, if the norbornene charge composition ratio is about 60 wt.%, Tg is essentially 60~70°C.

Physical property values such as number-average molecular weight are adjusted as is known from the literature.

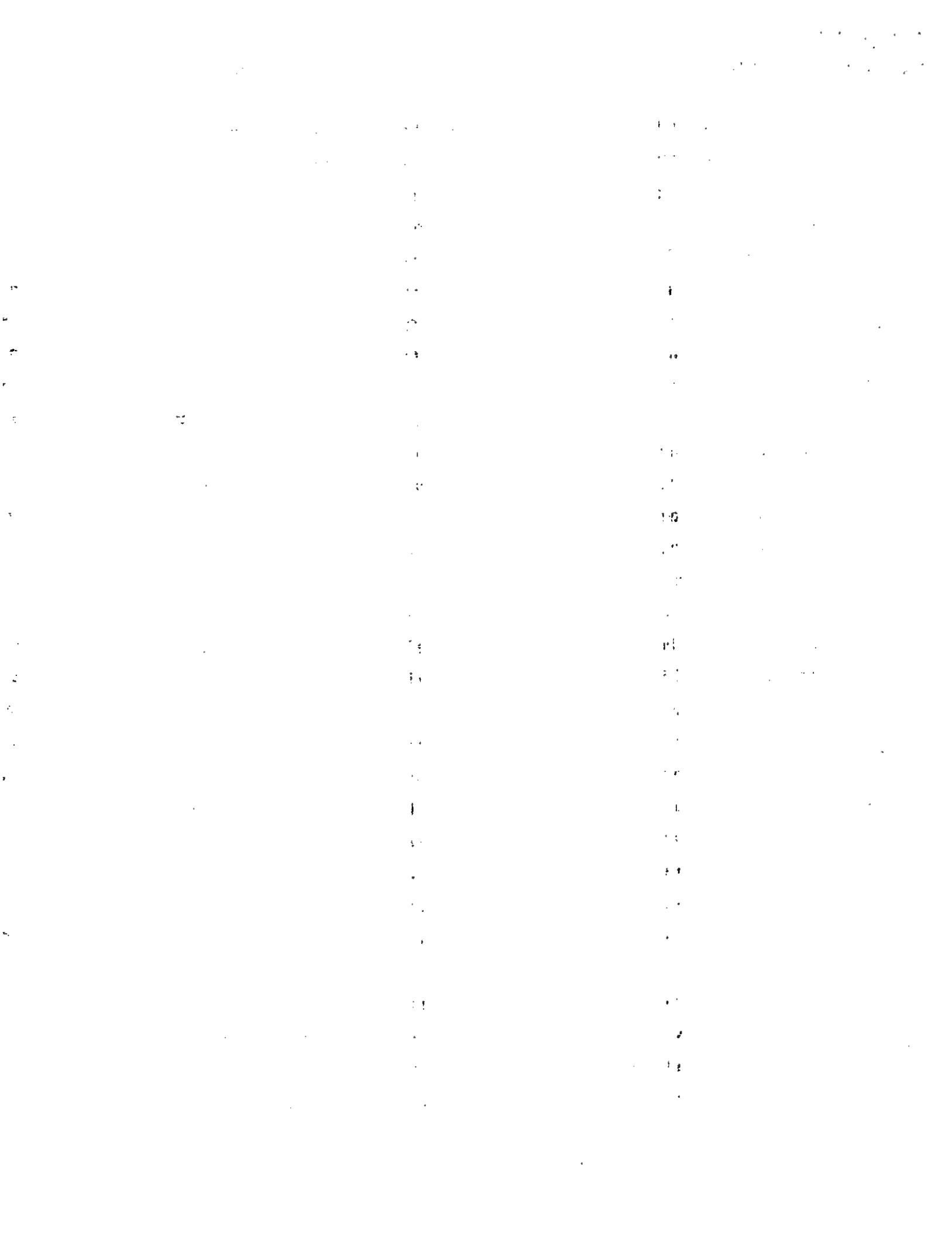
The polyolefin resin having a cyclic structure used in the present invention that is colorless and transparent and has high optical transparency may be a mixture of a low viscosity resin with number-average molecular weight less than 7,500 as measured by GPC, preferably from 1,000 to less than 7,500, more preferably from 3,000 to less than 7,500, and a weight-average molecular weight less than 15,000, preferably from 1,000 to less than 15,000, more preferably from 4,000 to less than 15,000, i.v. (intrinsic viscosity) <0.25 dl/g, and Tg preferably <70°C and a high viscosity resin with number-average molecular weight of 7,500 or higher as measured by GPC, preferably from 7,500 to 50,000, a weight-average molecular weight of 15,000 or higher, preferably from 50,000



to 500,000, and i.v. ≥ 0.25 dl/g. Or the polyolefin resin having a cyclic structure may have a molecular weight distribution with one peak and a resin fraction with a number-average molecular weight of less than 7,500 and a resin fraction with a number-average molecular weight of 7,500 or higher, or it may have two or more peaks, among which the resin fraction with one peak has a number-average molecular weight of less than 7,500 and the resin fraction with the other peak has a number-average molecular weight of 7,500 or higher. When the polyolefin resin having a cyclic structure is a mixture of components with various differing number-average molecular weights, etc., resin fraction refers to each resin component before mixing; in other cases it refers to fractionated resins in the final synthesis product identified by an appropriate means such as the GPC method, etc. Furthermore, if these resin fractions are monodisperse or close to monodisperse, having Mn of 7,500 means that Mw is essentially equivalent to 15,000.

A high molecular weight/low molecular weight polyolefin resin having a cyclic structure has the aforesaid number-average molecular weight Mn, weight-average molecular weight Mw, and intrinsic viscosity i.v., so Mw/Mn, which is used as a measure expressing the dispersion of the molecular weight distribution, is only 1~2.5. That is, it is monodisperse or close to monodisperse, so its heat response properties are fast, and a toner with strong fixing strength can be manufactured, and it can be fixed at low temperature and low pressure, and this contributes to toner storage stability, uniform spent toner properties and charge distribution, and electrical stability that makes charge/discharge efficiency constant. Particularly when the low viscosity resin is monodisperse or close to monodisperse the toner's so-called heat response properties of instantaneous melting and solidifying are more improved, which is preferable.

Also, the aforesaid high and low viscosity polyolefin resin having a cyclic structure is colorless and transparent and has high optical transparency, so an azo pigment permanent rubin F6B (made by Hoechst), for example, was added, and sufficiently kneaded, and then made into a sheet using a press, and its superior transparency was confirmed, so it can be sufficiently applied to color toner too. Also, this resin has a very small heat of fusion as measured by the DSC method, so one can expect to greatly reduce the amount of energy consumed in fixing.



Also, the high viscosity polyolefin resin having a cyclic structure has the aforesaid physical properties, so compared to the low viscosity resin it contributes structural viscosity to the toner, thereby increasing the anti-offset effect and improving adhesion to the substrate being copied on, i.e. paper or film.

However, if the amount of high viscosity resin used is 50 wt.% or greater based on the whole binder resin, its uniform kneading properties are greatly reduced, and this creates problems in toner performance. That is, it is not possible to obtain high quality, i.e. a sharp image with strong fixing strength and superior heat response.

The present invention's electrostatic image development toner has a binder resin that includes at least a polyolefin resin having a cyclic structure, and moreover uses polyolefin resins having a cyclic structure that have both the aforesaid low viscosity and high viscosity, so the nonoffset temperature range is wide at both high temperatures and low temperatures, and fixability in high-speed copying is increased, and low temperature and low pressure fixability are simultaneously improved.

The aforesaid low viscosity polyolefin resin with number-average molecular weight less than 7,500 contributes to widening the nonoffset temperature range at low temperatures, and the aforesaid high viscosity polyolefin resin with number-average molecular weight 7,500 or higher contributes to widening the nonoffset temperature range at high temperatures, but here to more effectively widen the nonoffset temperature range at high temperatures there should be a high viscosity polyolefin resin with number-average molecular weight 20,000 or higher. The content ratio of the polyolefin resins having a cyclic structure with number-average molecular weight less than 7,500 and molecular weight range 7,500 or higher based on the whole binder resin is preferably 0.5 weight parts or more for both, and more preferably 5 weight parts or more for both when the whole binder resin is 100 weight parts. Furthermore, if the content of both is less than 0.5 weight parts an offset temperature range wide enough for practical use cannot be obtained.

Also, if the polyolefin resin having a cyclic structure consists of a low viscosity polyolefin resin having a cyclic structure with number-average molecular weight less than 7,500 and a high viscosity polyolefin resin having a cyclic structure with number-average molecular weight 25,000 or higher, we decided that adding a medium viscosity

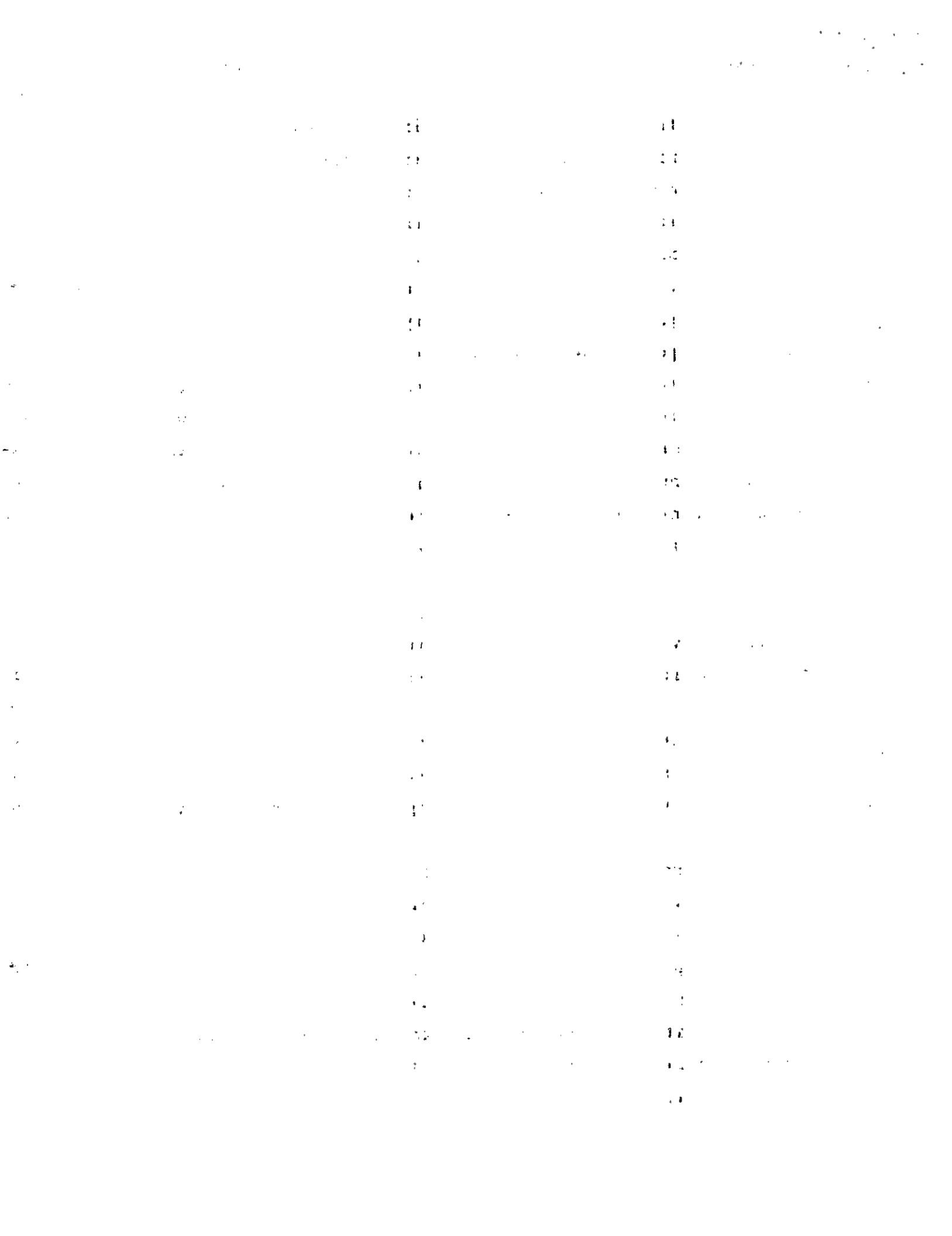
polyolefin resin having a cyclic structure with number-average molecular weight 7,500 or higher and less than 25,000 in order to increase the compatibility of these high and low viscosity component resins is effective in providing a continuous nonoffset width.

That is, it is also a useful embodiment of the present invention if the binder resin includes at least a polyolefin resin having a cyclic structure, and this polyolefin resin having a cyclic structure consists of resins or resin fractions with three separate molecular weight ranges as measured by GPC: Mn less than 7,500, from 7,500 or higher to less 25,000, and 25,000 or higher. Here the resin fraction constituting each of the aforesaid molecular weight ranges may be a resin having a molecular weight distribution with one or two peaks divided into fractions with the aforesaid three separate molecular weight ranges as expressed by Mn, or a resin whose molecular weight distribution has three or more peaks from mixing, etc. having at least one molecular weight peak in each of the aforesaid molecular weight ranges respectively.

The ratio of the aforesaid intermediate viscosity polyolefin resin or resin fraction for increasing compatibility should be 1 weight part or greater, preferably 5 weight parts or greater, when the whole binder resin is 100 weight parts.

In the present invention a toner that mixes a polyolefin resin consisting of a resin or resin fraction with Mn ranges both less than 7,500 and 7,500 or greater with another resin and uses it as a binder resin achieves high quality, namely superior fixing strength and sharp images. Other resins are polyester resin, epoxy resin, polyolefin resin, vinyl acetate copolymers, vinyl acetate copolymers [sic], styrene-acrylic resin, or other acrylic resins individually or as mixtures or hybrid polymers of the aforesaid polymers. In this case, if the whole binder resin is 100 weight parts, the use ratio of polyolefin resin having a cyclic structure and the other resin in the binder resin should be 1~100, preferably 20~90, more preferably 50~90 weight parts for the former and 99~0, preferably 80~10, more preferably 50~10 weight parts for the latter. It is difficult to achieve high quality images if the former amounts to less than one weight part.

Introducing a carboxyl group to the polyolefin resin having a cyclic structure improves compatibility with other resins and increases pigment dispersion. In addition it also increases adhesion with the paper or film that is the copying substrate and increases



fixability. A two-stage polymerization method in which first the polyolefin resin having a cyclic structure is polymerized and then a carboxyl group is introduced is advantageous.

There are at least two methods of introducing this carboxyl group. One is the melt air oxidation method, in which an alkyl group such as a methyl group, etc. at the end of a resin is oxidized, and a carboxyl group is formed. However, with this method a polyolefin resin having a cyclic structure synthesized by a metallocene catalyst undergoes almost no branching, so it is difficult to introduce many carboxyl groups. The other method is to add a peroxide to the resin and to react some of the created radicals with maleic anhydride, its esters, its derivatives, amides, and other polar unsaturated compounds. This method theoretically can introduce many carboxyl groups into the resin, but when the introduction ratio becomes large the resin yellows and transparency becomes bad. Therefore when the application is toner, maleic anhydride should be introduced in the amount of 1~15% by weight based on the binder. The same sort of improvements can also be achieved by introducing hydroxyl groups or amino groups by known methods.

Also, toner fixability can be improved by introducing a crosslink structure into the polyolefin resin having a cyclic structure. One method of introducing this crosslink structure is to add a diene monomer such as norbornadiene, cyclohexadiene, etc. to the acyclic olefin and cycloolefin and react them and obtain a polyolefin with a three-dimensional cyclic structure. With this method the resin is functionalized by giving it a crosslink structure, either by a known chemical reaction such as oxidation, epoxidation, etc. to give it an active end without using a crosslinking agent or by adding a crosslinking agent.

Another method is to add a metal such as zinc, copper, calcium, etc. to a polyolefin resin having a cyclic structure with a carboxyl group introduced as described above, and then mix and melt it with a screw, etc., and give [the resin] a crosslink structure by homogeneously dispersing [the metal] as tiny particles in the resin and making an ionomer. Ionomer technology itself is disclosed (specification of U.S. Patent No. 4,693,941) as a terpolymer that includes a carboxyl group that can be partially or completely neutralized in a divalent metal salt form with the object of achieving toughness, for example, and is reported in Japanese Laid-open Patent Application Hei 6-

500348 (PCT), for the same object as above, as molded polyester resin including an unsaturated carboxylic acid ionomer; its carboxyl groups are about 20~80% neutralized with zinc, cobalt, nickel, aluminum or copper (II).

A known functional additive is used in the inventive toner in order to improve its anti-offset properties, but adding wax to additionally improve its performance is thought to be effective. Such polar waxes are amide wax, carnauba wax, higher fatty acids and their esters, higher fatty acid metal soaps, partially saponified higher fatty acid esters, and higher fatty acid alcohols; nonpolar waxes are polyolefin wax and paraffin wax. At least one type of wax can be selected from among these and used as a functional additive.

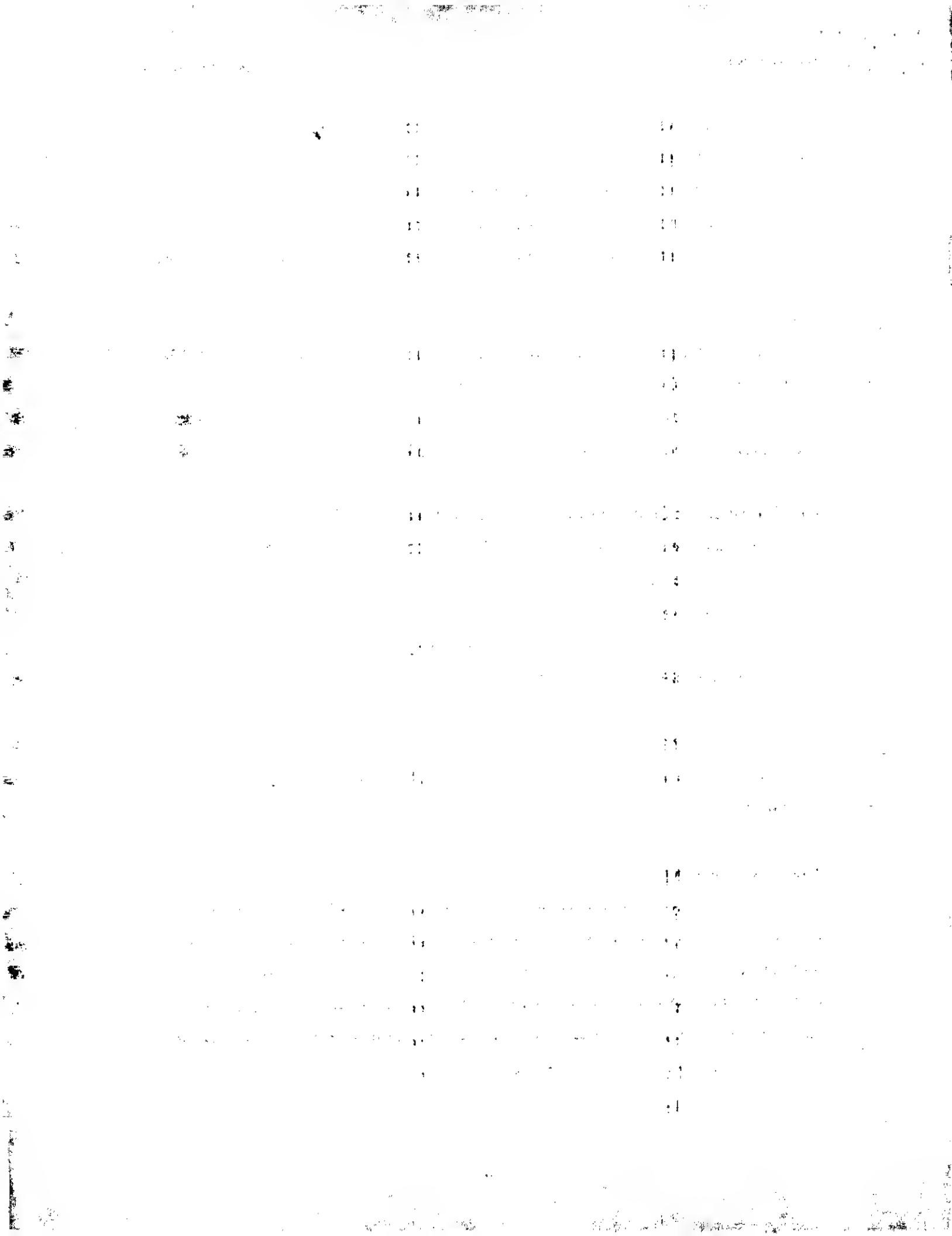
That is, a polar wax is believed to operate as an external lubricant due to the polarity difference with the aforesaid polyolefin resin, which is nonpolar, and a nonpolar polyolefin wax or the like is believed to function as an external lubricant because of easy surface migration caused mainly by its low molecular weight, and these contribute to improving nonoffset properties.

The inventive electrostatic image development toner can be obtained by adding a colorant, charge control agent, and functional additive and other additives as necessary to the aforesaid binder resin, and applying a conventional known method such as extrusion forming, kneading, pulverization, sifting, etc., and additionally adding a flowing agent, lubricant, etc.

In this case the colorant used can be a conventional known one such as carbon black, diazo yellow, phthalocyanine blue, quinacridone, carmine 6B, monoazo red, perylene, etc.

Also, the charge control agent used can be a conventional known one such as Nigrosine dyes, fatty acid modified Nigrosine dyes, metallized Nigrosine dyes, metallized fatty acid modified Nigrosine dyes, chromium complexes of 3,5-di-tert-butylsalicylic acid, quaternary ammonium salts, triphenylmethane dyes, azochromium complexes, etc.

In addition, a flowing agent such as colloidal silica, aluminum oxide, titanium oxide, etc. and a lubricant comprising a fatty acid metal such as barium stearate, calcium stearate, barium laurate, etc. can be added to the inventive toner.



The inventive toner can be used as a dry one-component magnetic toner, dry one-component nonmagnetic toner, wet two-component toner, dry composite toner, wet-dry toner, and liquid toner. In addition, the present invention is applicable to copiers, printers, fax machines, and high-speed electrophotographic printing machines, and as a full color toner is applicable to color copiers, color laser copiers, and color laser printers.

Embodiments

Below, the present invention will be described in more detail by reference to Embodiments and Comparative Examples.

The methods of measuring the physical properties of the polyolefin resin having a cyclic structure used in the present invention are as follows.

GPC Measurement Conditions for Measuring Molecular Weight:

Molecular weight conversion method: Using polyethylene standard

Column used: Jordi-Saeule 500×10 linear

Mobile phase: 1,2-dichlorobenzene (135°C)

(flow speed 0.5 mL/minute)

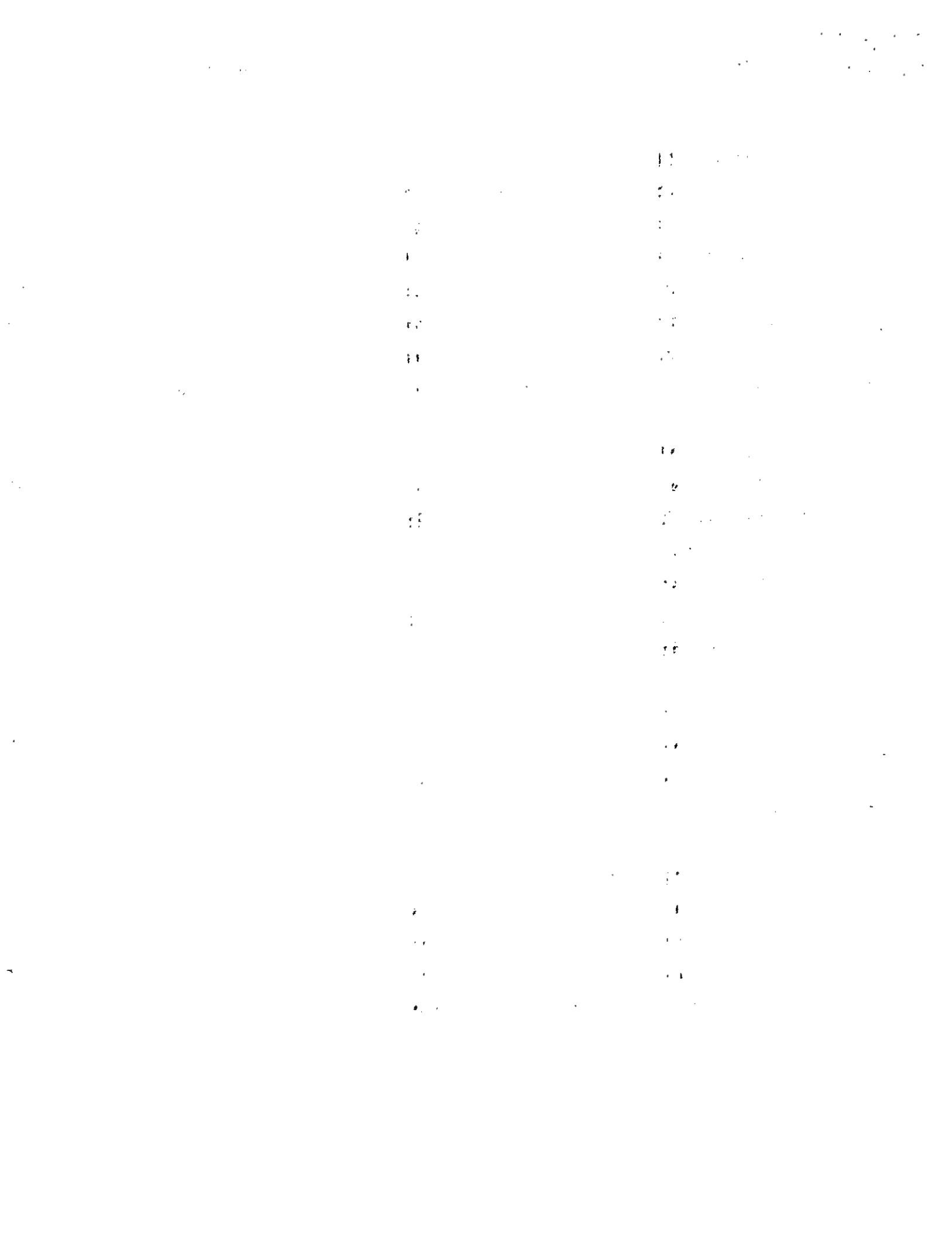
Detector: Differential refractometer

Intrinsic Viscosity Measurement Method:

Intrinsic viscosity at 135°C when 1.0g resin is homogeneously dissolved in decalin 100 mL.

Toner Preparation Method 1

Dry nonmagnetic one-component and dry two-component toner: 1 wt.% charge control agent (Copy Charge NX, Hoechst), 4 wt.% amide wax (BNT, Nippon Seika), 0.5 wt.% aerosol silica (HDK-H2000, Wacker Chemie), 5 wt.% magenta pigment (permanent rubin F6B, Hoechst) as a colorant, and 89.5 wt.% binder resin were mixed, and melt kneaded at 130°C by a two roll mill, then cooled and solidified. This was made into a coarse powder, and then made into fine particles using a jet mill and sifted, to make toner with average particle size about 10 µm.



Toner Preparation Method 2

Dry magnetic one-component toner: 40 wt.% magnetic powder (BL100, Titan Industries), 1 wt.% charge control agent (Copy Charge NX, Hoechst), 4 wt.% wax (BNT, Nippon Seika), 0.5 wt.% aerosol silica (HDK-H2000, Wacker Chemie), 2.0 wt.% calcium carbonate (Shiraishi Calcium) as an extender pigment and structural viscosity improver, and 52.5 wt.% binder resin were mixed, and melt kneaded at 130°C by a two roll mill, then cooled and solidified. This was made into a coarse powder, and then made into fine particles using a jet mill and sifted, to make toner with average particle size about 10 µm.

Toner Preparation Method 3

Wet composite toner: 1 wt.% charge control agent (Copy Charge NX, Hoechst), 4 wt.% wax (BNT, Nippon Seika), 0.5 wt.% aerosol silica (HDK-H2000, Wacker Chemie), 5 wt.% magenta pigment (permanent rubin F6B, Hoechst) as a colorant, and a monomer component equivalent to 89.5 wt.% binder resin when polymerized were mechanically dispersed and mixed, and made into toner with average particle size about 10 µm by interfacial polymerization.

Toner Preparation Method 4

Wet-dry toner: 40 wt.% toner obtained using the dry polymerization formulation was mixed with 60 wt.% electrolytic solution (Isopar-H, Exxon), and kneaded in a sand mill to make toner.

Toner Preparation Method 5

Liquid toner: 1 wt.% carbon black (MA-7, Mitsubishi Chemicals) as a colorant, 0.5 wt.% charge control agent (Reflex Blue R51, Hoechst), and 98.5 wt.% binder resin [were combined], and 40 wt.% of this was mixed with 60 wt.% electrolytic solution (Isopar-H, Exxon), and kneaded in a sand mill to make toner.

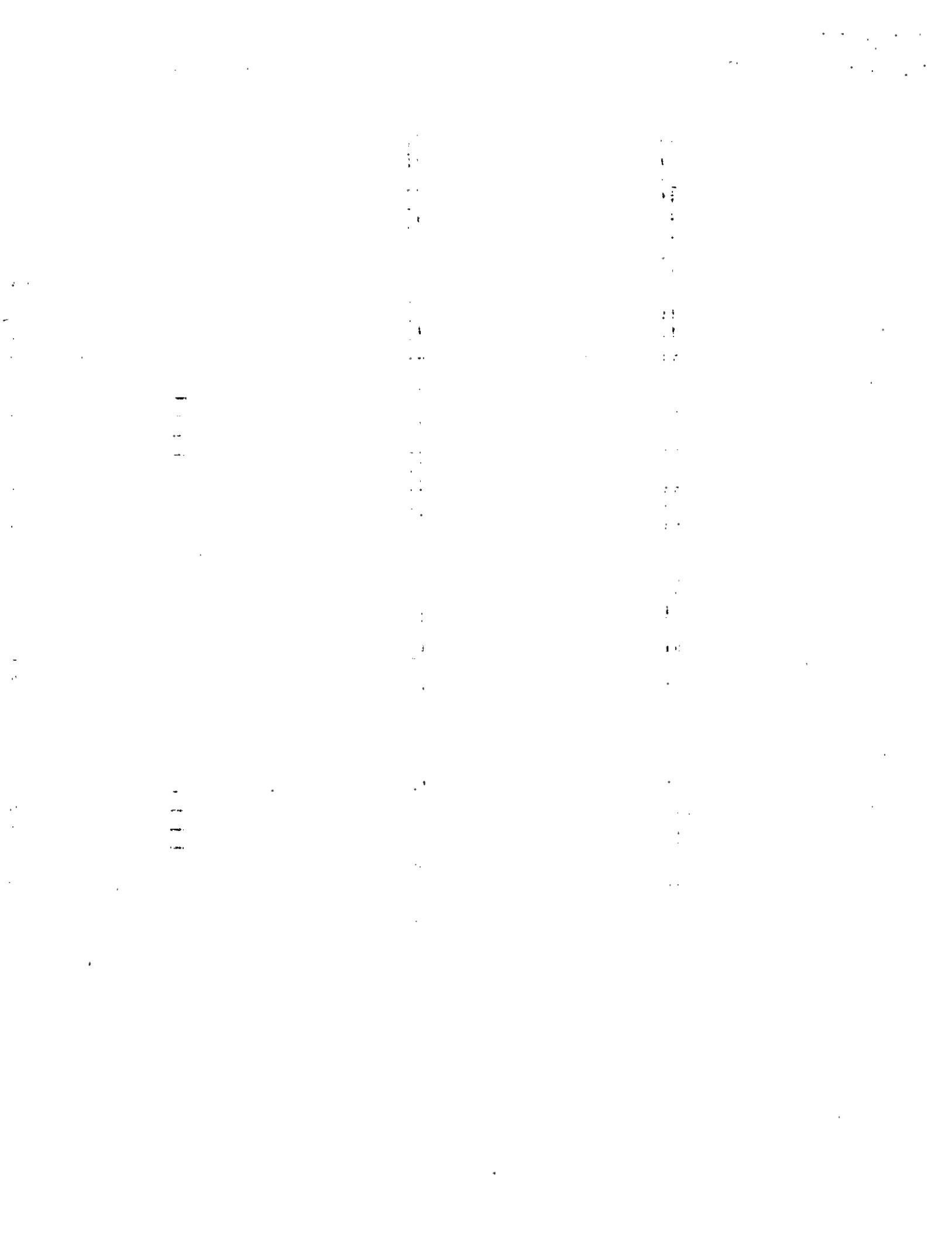


Table 1

Embodiment or Comparative Example No.	Toner Preparation Method	Binder Resin Formulation			
		Sample No.	Wt.%	Sample No.	Wt.%
Embodiment 1	1 and 3	1	89.5	---	---
Embodiment 2	1 and 3	1	60	2	29.5
Embodiment 3	1 and 3	1	60	7	29.5
Embodiment 4	1 and 3	3	89.5	---	---
Embodiment 5	1 and 3	3	60	7	29.5
Embodiment 6	1 and 3	5	89.5	---	---
Embodiment 7	1 and 3	5	60	7	29.5
Embodiment 8	1 and 3	1	60	2	14.5
Embodiment 9	2	1	52.5	---	---
Embodiment 10	2	1	30	2	22.5
Embodiment 11	2	1	30	7	22.5
Embodiment 12	2	1	30	8	22.5
Embodiment 13	2	3	52.5	---	---
Embodiment 14	2	3	30	7	22.5
Embodiment 15	2	3	30	8	22.5
Embodiment 16	2	5	52.5	---	---
Embodiment 17	2	5	30	7	22.5
Embodiment 18	2	5	30	8	22.5
Embodiment 19	2	1	30	2	11
	2				
Embodiment 20	4 and 5	1	39.4	---	---
Embodiment 21	4 and 5	1	24	2	15.4
Embodiment 22	4 and 5	1	23	7	15.4
Embodiment 23	4 and 5	1	24	8	15.4
Embodiment 24	4 and 5	3	39.4	---	---
Embodiment 25	4 and 5	3	24	7	15.4
Embodiment 26	4 and 5	3	24	8	15.4
Embodiment 27	4 and 5	5	39.4	---	---
Embodiment 28	4 and 5	5	24	7	15.4
Embodiment 29	4 and 5	5	24	8	15.4
Embodiment 30	4 and 5	1	24	2	7.4
Comp. Exp. 1	1 and 3	7	89.5	---	---
Comp. Exp. 2	1 and 3	8	89.5	---	---
Comp. Exp. 3	2	7	52.5	---	---
Comp. Exp. 4	2	8	52.5	---	---
Comp. Exp. 5	4 and 5	7	39.4	---	---
Comp. Exp. 6	4 and 5	8	39.4	---	---

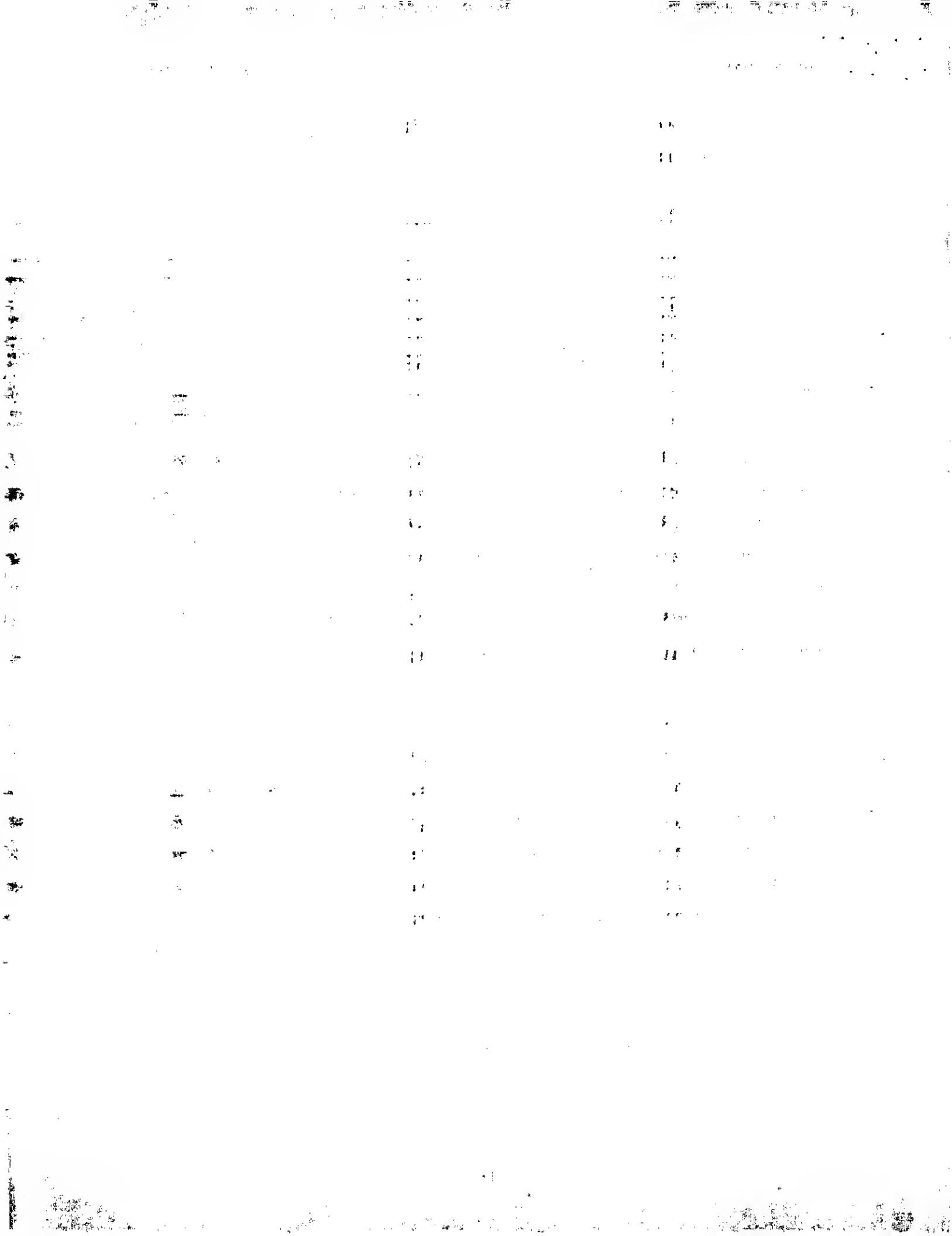


Table 2 shows the basic physical properties of the cyclic polyolefin resin used in the present invention.

Table 2: Basic Physical Properties

Sample No.	Name	Mw	Mn	i.v.	HDT	Mw/Mn	Tg
1	MT 845	6250	3350	0.19	<70	1.9	61
2	MT 854	66100	27700	1.39	≥70	2.4	66
3	T-745'-MO	6800	3400	<0.25	<70	2.0	78
5	T-745'-CL	12000	3900	<0.25	<70	3.5	76
7	Tuftone NE 2155: Polyester resin made by Kao, Inc.						
8	MC 100: Styrene acrylic resin made by Nippon Carbide Industries						
9	MT849	40100	22200	0.7	≥70	1.8	65
10	T-745	7000	3800	0.19	<70	1.8	68

Tg: Glass transition point

Sample No. 1 (MT845, No. 2 (MT854), and No. 9 (MT849 were cyclic polyolefin resins with low viscosity, high viscosity, and medium viscosity respectively.

Sample No. 3 (T-745'-MO): Sample No. 10 (-745), which was a binary copolymer of ethylene and norbornene, was reacted with peroxide and 7 wt.% maleic anhydride based on the T-745 to introduce a carboxyl group.

Sample No. 5 (T-745'-CL): Sample No. 3 (T-745'-MO, which had a carboxyl group introduced, had about 70% of the carboxyl groups neutralized with zinc to make an ionomer.

Tuftone NE 2155: Tg = 65°C.

MC100: Tg = 69°C, Mw = 53000, Mn = 23000, Mw/Mn = 2.3

Toners prepared by the aforesaid toner preparation methods 1, 2, and 3 were fed into a commercially available electrophotographic copier (Canon PC100) and their performance was tested. Toners prepared by the aforesaid toner preparation methods 4 and 5 were fed into a commercially available electrophotographic copier (Ricoh FT500i) and their performance was tested. Table 3 summarizes the results.

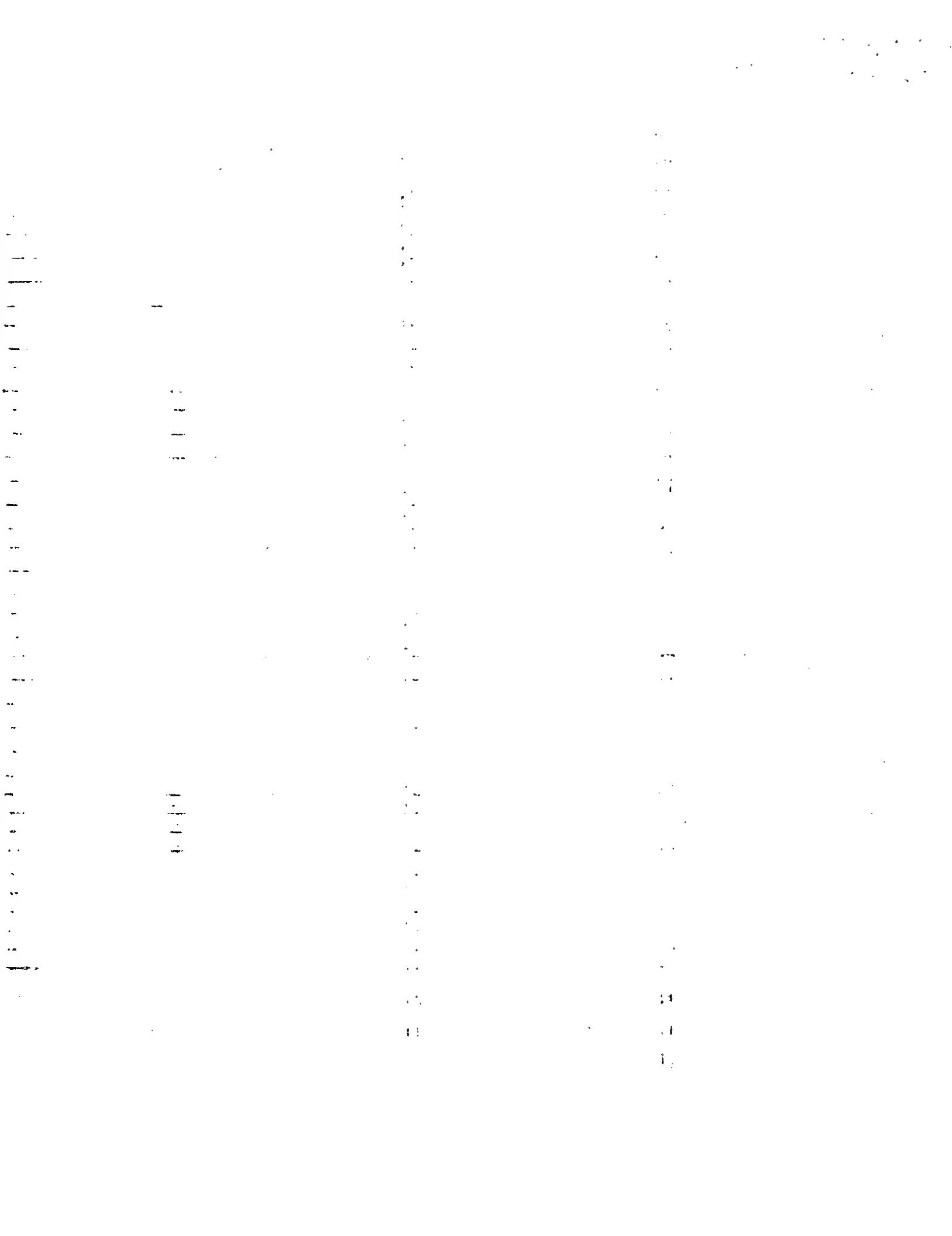
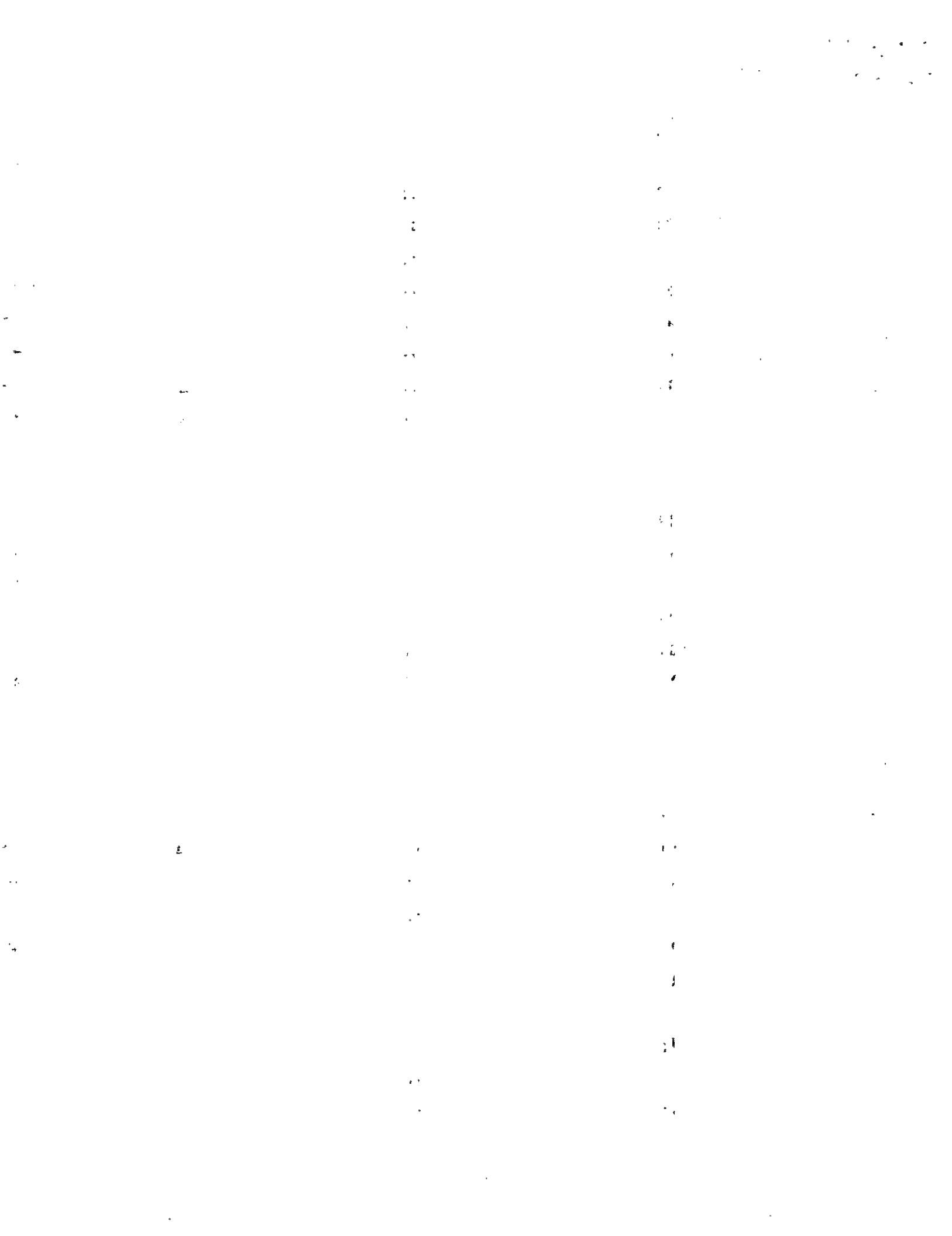


Table 3

	Fixability 10 pages/min	Image Sharpness		Optical Transparency 624 nm	Spent Toner Properties	Nonoffset Properties
		Fine Line Resolution	Gray Scale			
Embodiment 1	O	O	O	O	O	Δ
Embodiment 2	O	O	O	O	O	O
Embodiment 3	O	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
Embodiment 4	OO	O	O	O	O	Δ
Embodiment 5	OO	O	O	O	O	Δ
Embodiment 6	OO	O	O	O	O	O
Embodiment 7	OO	Δ	Δ	Δ	Δ	O
Embodiment 8	OO	O	O	O	O	OO
Embodiment 9	O	O	O	---	O	Δ
Embodiment 10	O	O	O	---	O	O
Embodiment 11	O	O	O	---	Δ	Δ
Embodiment 12	O	O	O	---	Δ	Δ
Embodiment 13	OO	O	O	---	O	Δ
Embodiment 14	OO	O	O	---	O	Δ
Embodiment 15	OO	O	O	---	O	Δ
Embodiment 16	OO	O	O	---	O	O
Embodiment 17	OO	O	O	---	Δ	O
Embodiment 18	OO	O	O	---	Δ	O
Embodiment 19	OO	O	O	O	O	OO
Embodiment 20	O	O	O	---	O	Δ
Embodiment 21	O	O	O	---	O	O
Embodiment 22	O	O	O	---	---	Δ
Embodiment 23	O	O	O	---	---	Δ
Embodiment 24	OO	O	O	---	---	Δ
Embodiment 25	OO	O	O	---	---	Δ
Embodiment 26	OO	O	O	---	---	Δ
Embodiment 27	OO	O	O	---	---	O
Embodiment 28	OO	O	O	---	---	O
Embodiment 29	OO	O	O	---	---	O
Embodiment 30	OO	O	O	O	O	OO
Comp. Exp. 1	X	Δ	Δ	O	X	X
Comp. Exp. 2	X	X	X	X	X	X
Comp. Exp. 3	X	O	O	---	X	X
Comp. Exp. 4	X	O	O	---	X	X
Comp. Exp. 5	X	O	O	---	X	X
Comp. Exp. 6	X	O	O	---	X	X

Embodiments 1~8 and 20~30 and Comparative Examples 1, 2, 5, and 6 used two toner preparation methods, but had the same toner composition and resin skeleton, so the evaluation item results are identical.



Evaluation Methods and Decision Criteria

1) Fixability

The toners prepared with the respective formulations were each used for copying onto recycled paper at a rate of 10 copies/minute for copying speed and a temperature range of 110~140°C as the fixing temperature, with the temperature raised in 10°C increments, and the resulting copy samples were rubbed 10 times using a Southerland abrasion tester. The load when doing so was 40 g/cm². The samples were measured for printing density using a Macbeth reflection densiometer. A scale was used in which when even one of the measured values at the respective temperatures was <65% the symbol X was assigned; 65 to <75% was assigned Δ, 75 to <85% was assigned O, and 85% or higher was assigned OO.

2) Image Sharpness

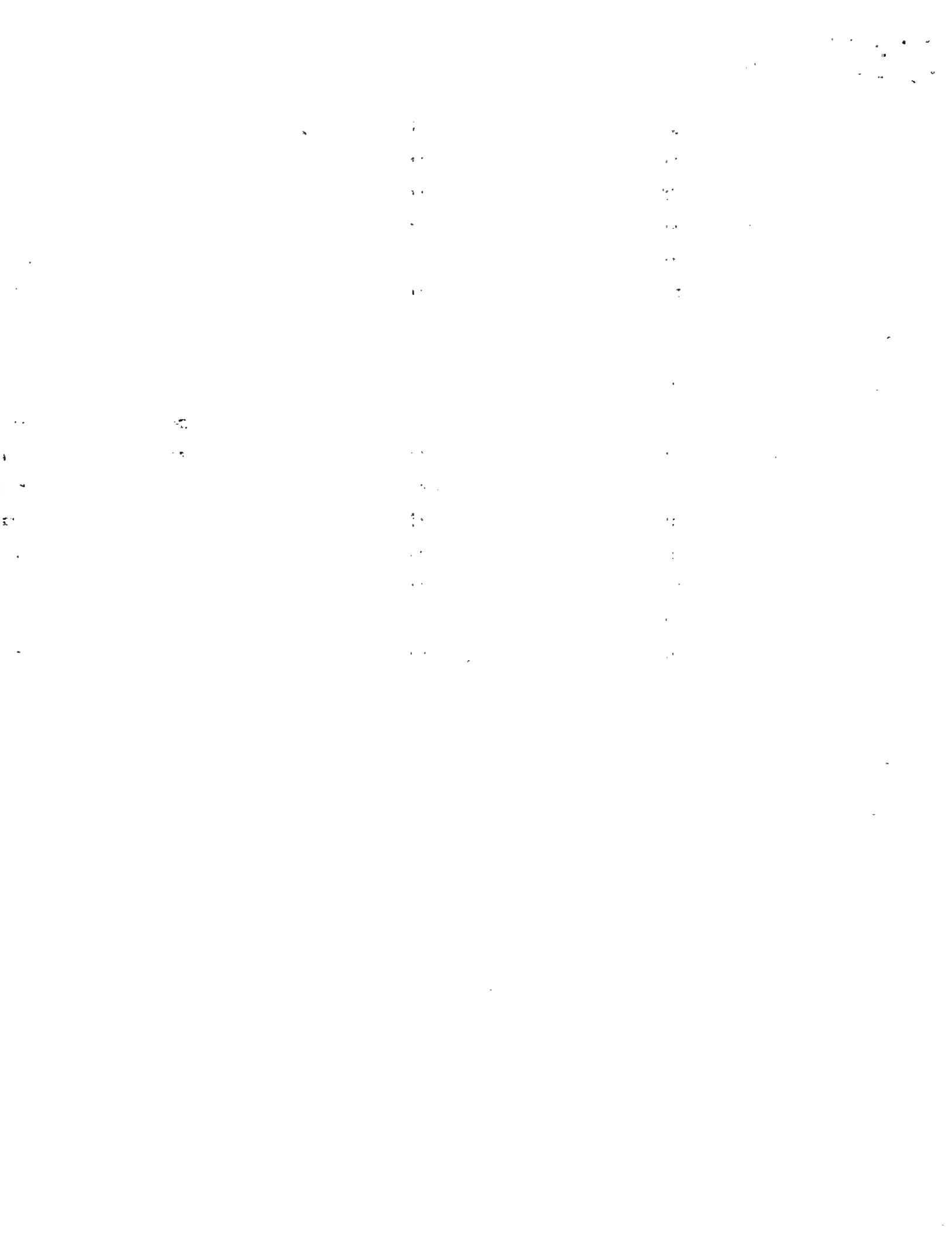
Samples copied onto recycled paper using the toners prepared with the respective formulations were measured using Data Quest image samples. The criteria were resolution of fine lines and gray scale in the copied images. Fine line resolution of 200 dots/inch or less was graded X, 201~300 dots/inch was graded Δ, and 301 dots/inch or more was graded O. For gray scale the reflection density ratio between the sample image and the copied image was measured at each step on the gray scale; less than 65% was graded X, 65 to <75% was graded Δ, and 75% or higher was graded O.

3) Optical Transparency

Sheet-like samples with film thickness 100 μm each were prepared using magenta toner prepared with embodiment and comparative example formulations. The optical transparency of each sample was measured using a spectral filter with a peak at 624 nm. Transmittance of <8% at 624 nm was graded X, 8 to <11% was graded Δ, and 11% or higher was graded O.

4) Anti-spent Toner Properties

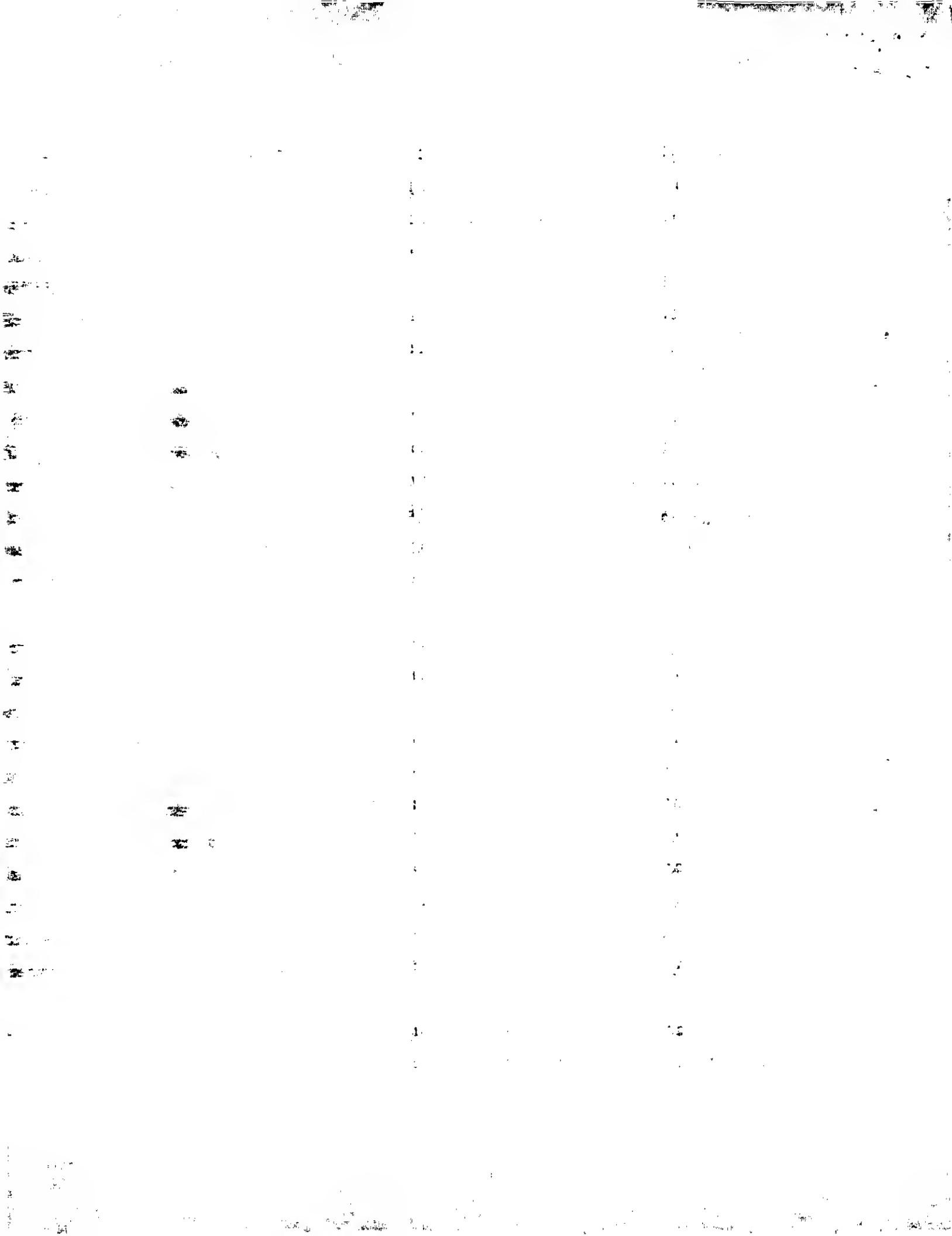
The toners described in the embodiments and comparative examples and a ferrite carrier made by Powdertech were put in a developer box in predetermined amounts, and



stirred and triboelectrically treated for one week, and 5g carrier with adhered toner was measured out. This was placed in soapy water, and the toner electrostatically adhered to the surface was removed, and only the magnetic powder was extracted using a magnet. This magnetic powder was immersed in acetone, and spent toner melt-bonded to the surface was dissolved and removed. A weight change of 0.2% or less after the immersion treatment was graded O, 0.2~0.5% was graded Δ, and 0.5% or more was graded X.

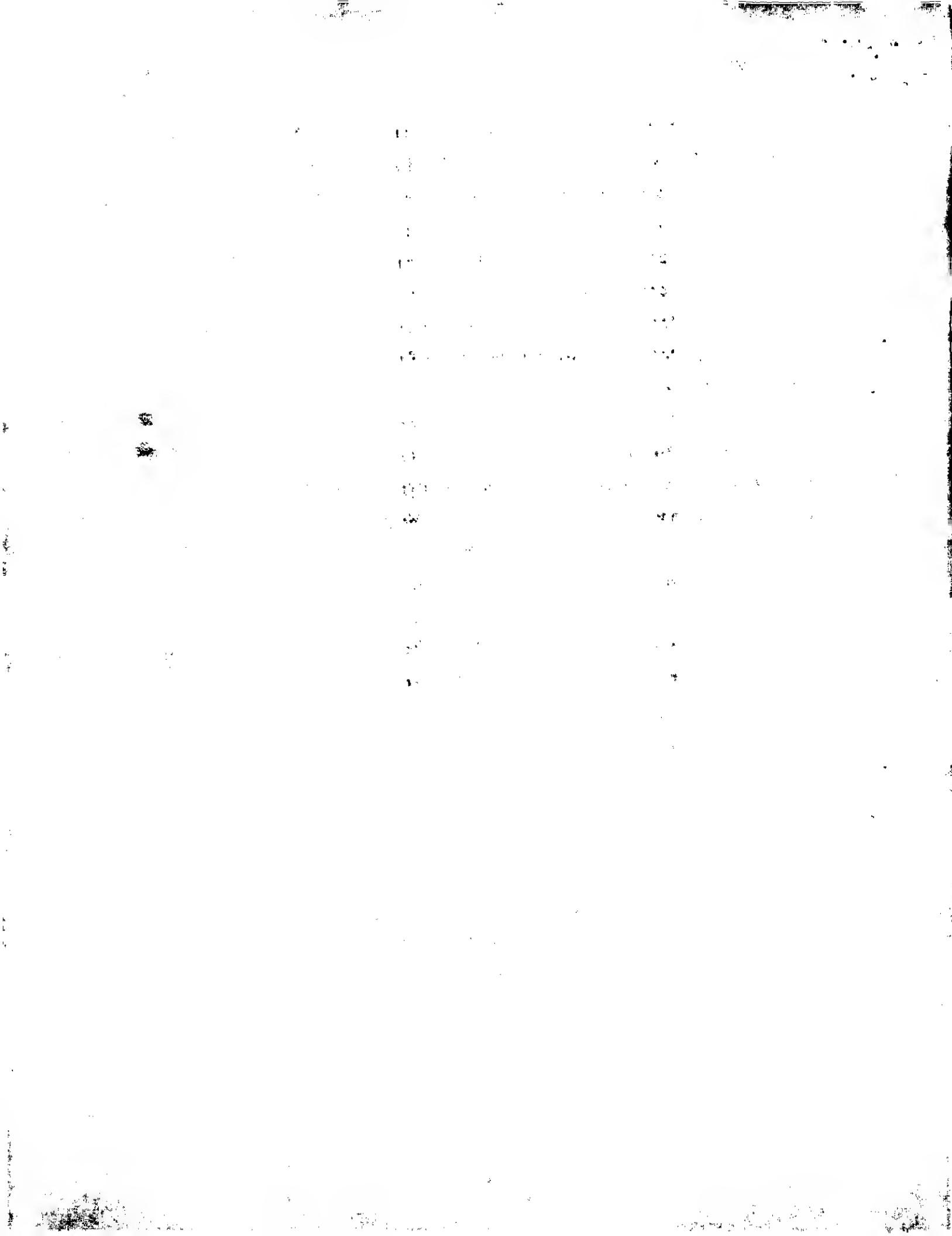
5) Anti-offset Properties

The toners prepared with the respective formulations were each used for copying onto recycled paper at a rate of 10 copies/minute for copying speed and a temperature range of 90~180°C as the fixing temperature, with the temperature raised in 10°C increments, and the non-image areas of the copy samples were measured for printing density using a Macbeth reflection densiometer. Print density 0.2 or less (the paper's print density = 0.15) was considered anti-offset. When the different between the upper and lower limit of temperatures without offset was 0°C it was graded X; 1-20°C was graded Δ, 21-40°C was graded O, and 40°C or more was graded OO.

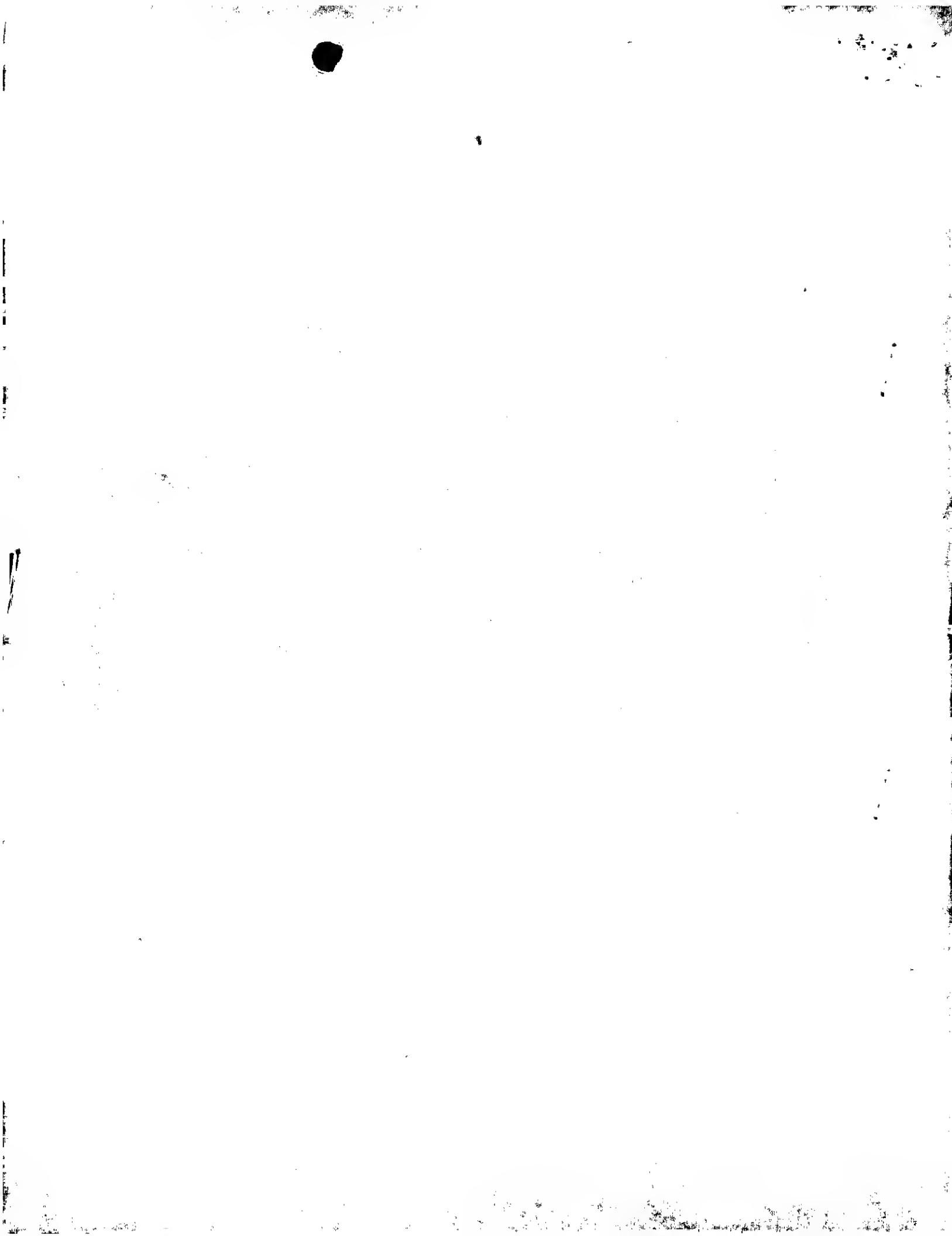


CLAIMS

1. A toner for electrostatic image development toner whose main components are binder resin, colorant, functional additive, and charge control agent, wherein said binder resin includes at least a polyolefin resin having a cyclic structure, and the polyolefin resin having a cyclic structure consists of a resin or resin fraction having a number-average molecular weight (M_n) less than 7,500 as measured by GPC and a resin or resin fraction having a GPC number-average molecular weight of 7,500 or higher, and moreover, in this polyolefin resin having a cyclic structure the content of a resin or resin fraction having an intrinsic viscosity (i.v.) ≥ 0.25 dl/g and a number-average molecular weight (M_n) of 7,500 or higher as measured by GPC and a weight-average molecular weight (M_w) of 15,000 or higher is less than 50 wt.% based on the whole binder resin.
2. The toner for electrostatic image development recited in claim 1, wherein 1~100 weight parts polyolefin resin having a cyclic structure is combined with 99~0 weight parts polyester resin, epoxy resin, polyolefin resin, vinyl acetate resin, vinyl acetate copolymer, styrene-acrylic resin, or other acrylic resins individually or as mixtures thereof.
3. The toner for electrostatic image development recited in claim 1 or 2, wherein the polyolefin resin having a cyclic structure has at least one polar functional group.
4. The toner for electrostatic image development recited in claim 3, wherein the polyolefin resin having a cyclic structure has at least one polar functional group selected from the group consisting of a carboxyl group, hydroxyl group, and amino group.
5. The toner for electrostatic image development recited in any of claims 1 through 4, wherein the polyolefin resin having a cyclic structure is an ionomer.
6. The toner for electrostatic image development recited in any of claims 1 through 4, wherein the polyolefin resin having a cyclic structure has a crosslinked structure.
7. The toner for electrostatic image development recited in claim 6, wherein the polyolefin resin having a cyclic structure is crosslinked by a diene, ester, amide, sulfide, or ether.
8. The toner for electrostatic image development recited in any of claims 1 through 7, wherein at least one type of polar wax is used as a functional additive.



9. The toner for electrostatic image development recited in claim 8, wherein at least one type of polar wax selected from among amide wax, carnauba wax, higher fatty acids and their esters, higher fatty acid metal soaps, partially saponified higher fatty acid esters, and higher fatty acid alcohols is used as a functional additive.
10. The toner for electrostatic image development recited in any of claims 1 through 7, wherein at least one type of nonpolar wax is used as a functional additive.
11. The toner for electrostatic image development recited in claim 10, wherein at least one type of nonpolar wax selected from among polyolefin wax or paraffin wax is used as a functional additive.
12. The toner for electrostatic image development recited in any of claims 1 through 11, wherein the polyolefin resin having a cyclic structure constituting the binder resin includes resin or resin fractions with three or more separate molecular weight ranges in terms of number-average molecular weight (M_n) as measured by GPC: less than 7,500, from that or higher to less 25,000, and 25,000 or higher.
13. A wet-dry [toner] containing 30~50 wt.% polymer solid component containing 0.5~5 wt.% charge control agent, 1~10 wt.% wax, 0.1~2 wt.% aerosol silica, 1~10 wt.% pigment and 85~95 wt.% binder resin, and 50~70 wt.% electrolytic solution.
14. A liquid toner containing 30~50 wt.% of a mixture containing 0.5~1.5 wt.% carbon black, 0.5~1.5 wt.% charge control agent, and 85~95 wt.% binder resin, and 50~70 wt.% electrolytic solution.



PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 G03G 9/087, 9/08, 9/12		A1	(11) 国際公開番号 WO98/29783
			(43) 国際公開日 1998年7月9日(09.07.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04848			ラント、ホルスト・トーレ(LAND, Horst-Tore)[DE/DE]
(22) 国際出願日 1997年12月25日(25.12.97)			65719 オフハイム アム オーベルトール 30 Hofheim, (DE)
(30) 優先権データ 特願平8/348546 1996年12月26日(26.12.96)	JP		オサン、フランク(OSAN, Frank)[DE/DE]
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ヘキスト リサーチ アンド テクノロジー株式会社 (HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY JAPAN LIMITED)[JP/JP] 〒350-11 埼玉県川越市南台一丁目3番2号 Saitama, (JP)			デー-65779 ケルクハイム イン タウヌス ハッテルスハイマー シュ トラーセ 29 Kelkheim in Taunus, (DE)
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 西岡寿己(NISHIOKA, Toshimi)[JP/JP] 〒565-0854 大阪府吹田市桃山台三丁目2番2号 Osaka, (JP)			ヴェーブマイスター、トーマス (WEHRMEISTER, Thomas)[DE/DE]
福沢純一(FUKUZAWA, Junichi)[JP/JP] 〒227-0067 神奈川県横浜市青葉区松風台25-7 Kanagawa, (JP)			デー-6528 リュッセルスハイム フランクフルター シュトラーセ 12 Russelsheim, (DE)
中村 徹(NAKAMURA, Toru)[JP/JP] 〒270-1164 千葉県我孫子市つくし野三丁目13-201 Chiba, (JP)			(74) 代理人 弁理士 江崎光史, 外(ESAKI, Koushi et al.)
新井 智(ARAI, Satoshi)[JP/JP] 〒133-0052 東京都江戸川区東小岩五丁目17番10号 Tokyo, (JP)			〒105 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号 虎の門電気ビル5F Tokyo, (JP)
法元琢也(HOGA, Takuya)[JP/JP] 〒336-0932 埼玉県浦和市中尾309-38 Saitama, (JP)			(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
荒井雅之(ARAI, Masayuki)[JP/JP] 〒361-0037 埼玉県行田市下忍611-2 Saitama, (JP)			添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: **TONER FOR ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPMENT CONTAINING POLYOLEFIN RESIN HAVING CYCLIC STRUCTURE**

(54) 発明の名称 環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含む静電荷像現像用トナー

(57) Abstract

A toner for electrostatic image development which has a wide nonoffset temperature range sufficient for practical use and can attain sufficient fixability even in high-speed copying. The toner comprises mainly a binder resin, a colorant, a functional additive, and a charge control agent. The binder resin comprises one or more polyolefin resins which have cyclic structures and consist of a resin or resin fraction having a number-average molecular weights (M_n) smaller than 7,500 as measured by GPC and another resin or resin fraction having a GPC number-average molecular weight of 7,500 or higher. In the polyolefin resin having a cyclic structure, the content of a resin or resin fraction having an intrinsic viscosity ($i.v.$) of 0.25 dl/g or higher, a GPC number-average molecular weight (M_n) of 7,500 or higher, and a GPC weight-average molecular weight (M_w) of 15,000 or higher is lower than 50 wt.% based on the whole binder resin.

実用化に供される充分広い非オフセット温度幅を示し、高速複写の際でも十分な定着性を達成できる静電荷像現像用トナーの提供

【解決手段】 結着樹脂、着色剤、機能付与剤および電荷制御剤を主成分とする現像用トナーにおいて、該結着樹脂が、少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、このポリオレフィン樹脂がGPCにより測定した数平均分子量(M_n)が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクション、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度(η_{sp}/c)が $\geq 0.25 \text{ dl/g}$ で、かつGPC法による測定において数平均分子量(M_n)が7500以上で重量平均分子量(M_w)が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれるもの用いることによって解決される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GB	英國	MC	モナコ	TG	トーゴー
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BBL	ベルベドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BFG	ベルギー	GN	ギニア	ML	マリ	TT	トリニダンド・トバゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BH	ベナン	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	US	米國
BYR	ペルルーシ	ID	インドネシア	MX	メキシコ	VV	ウズベキスタン
CFA	カナダ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴースラヴィア
COCH	中央アフリカ	IL	イスラエル	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CONGO	コンゴ共和国	IS	イスラマンド	NO	ノールウェー		
CCC	スイス	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CM	コートジボアール	JP	日本	PL	ポーランド		
CCM	カメルーン	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CCNU	中国	KGP	キルギス	RO	ルーマニア		
CCUY	キューバ	KR	北朝鮮	RU	ロシア		
CCY	キプロス	KZ	カザフスタン	SDE	スードーン		
CCZE	チニシコ	LLC	セント・ルシア	SEG	スウェーデン		
DZ	ドジン	LLI	セリヒテンシュタイン	SGP	シンガポール		
DEEKS	デンマーク	LLK	スリランカ	SIR	スロヴェニア		
ES	スペイン	LSS	リベリア	SLK	スロ伐キア		
		LS	レソト	SL	シェラ・レオーネ		

明細書

環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含む静電荷像現像用トナー

本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、詳しくは、乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナー及び液体トナーを定着させる際、トナースペント防止効果、定着性、透明性の良好な且つ画像鮮明性に優れたトナーに関するものである。

また、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、カラー複写機、カラーレーザー複写機、カラーレーザープリンター、電子写真式高速印刷機に応用される前記トナーに関するものである。

静電荷像現像式複写機及びプリンターに関しオフィスオートメーション化の広がりを背景に高品位な即ち鮮明且つ、光透過性、定着性の良い複写画像の要請が益々高まりつつある。

こうした状況下、発明者らは、本願出願時に未公開の特願平7年第354063号(平成7年12月29日出願)により、加熱ローラ一定着型静電荷像現像式複写機及びプリンターのトナー用結着樹脂として、環状構造を有するポリオレフィン樹脂を用いることにより、しかも高粘度の前記ポリオレフィン樹脂を結着樹脂全体中に50重量%未満含有させることにより、前記問題点が解決又は改善され、定着性、光透過性、耐スペントトナー性に優れた鮮明な高品質の複写画像を得ることができ、特にカラートナーに使用したときにその特徴が發揮されることを述べた。

しかし乍ら、前記発明に於いては、実用化に供される充分広い非オフセット温度幅が得難く、更には複写速度の更なる高速化に対応すべく、高速時での十分な定着性が得られ難い欠点があった。

又、トナー像を普通紙もしくはOHPフィルム等に定着する際に、加熱ローラ一定着、加熱ベルト定着、圧力定着、輻射放熱定着、フラッシュ定着など各種定着方法が採用されているが、近年エナジースターレギュレーション規制に象徴される省エネルギーの要請が高まり、低温度、低圧力で定着可能なトナーの開発要請が強まっている

。その為従来のスチレン・アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、或は特願平7年第354063号に記載された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の熱特性、機械特性では現状以下の低温度、低圧力に対応が不可能であり、それら樹脂の熱特性を改良すると他方でトナーの保存安定性が劣化する欠点があった。

因みに、静電荷像現像式複写機及びプリンターにおけるトナーの一般的な処方は表一に示される。

(表1) トナーの一般的処方

(単位: 重量%)

	結着樹脂	着色剤	電荷調整剤	機能付与剤	磁性粉	溶剤
乾式二成分系	50~100	0~20	0~10	0~20	-	-
乾式非磁性一成分系	50~100	0~20	0~10	0~20	-	-
乾式磁性一成分系	0~100	0~20	0~10	0~20	0~60	-
乾式重合系	50~100	0~20	0~10	0~20		
液乾式トナー	15~50	0~10	0~5	0~10	-	50~70
液体トナー	15~50	0~10	0~5	0~10	-	50~70

本発明の課題は、特願平7年第354063号で達成された効果に加え、実用化に供される充分広い非オフセット温度幅を示し、高速複写の際でも十分な定着性を達成でき、その結果として静電荷像現像式複写機及びプリンターの複写画像のより高品位な、即ち定着性、光透過性、鮮明性に優れた乾式二成分系、乾式非磁性一成分系、乾式磁性一成分系、乾式重合系、液乾式系、及び液体トナー現像剤におけるトナーを提供することである。

この課題は、結着樹脂として少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はG P Cにより測定した数平均分子量 (M_n) が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度 (*i. v.*) $\geq 0.25 \text{ dl/g}$ で、D I N 53461-B法による熱変形温度 (H D T) が70°C以上であって、かつG P C法による測定において数平均分子量 (M_n) が7500以上で重量平均分子量 (M_w) が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする結着樹脂を使用することによって解決される。

従って本発明は、樹脂、着色剤、機能付与剤（一般的には離型剤としてのワックス）および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が前記環状構造を有するポリオレフィン樹脂を前記条件で含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

ここで用いる環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等の α -オレフィン（広義には非環式オレフィン）とシクロヘキセン、ノルボルネン、テトラシクロドデカン（T C D）およびジシクロペンタジエン（D C P D）の様な少なくとも一つの二重結合を持った環式および／または多環式化合物との共重合体であり、無色透明でかつ高い光透過率を有する。この環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばメタロセン触媒、チグラー系触媒およびメタセシス重合（metathese polymerization）、すなわち二重結合開放（double bond opening）－および開環重合反応、のための触媒を用いた重合法により得られた重合物である。

この環状構造を有するポリオレフィン樹脂の合成例としては特開平5-339327号公報、特開平5-9223号公報、特開平6-271628号公報、ヨーロッパ特許出願公開（A）第203799号明細書、同第407870号明細書、同第283164号明細書、同第156464号明細書および特開平7-253315号公報などに開示されている。これらによると、シクロオレフィンの1種類以上のモノマーを場合によっては1種類の非環式オレフィン-モノマーと

-78～150℃、特に好ましくは20～80℃および圧力0.01～64バルでアルミニオキサンなどの共触媒と例えばジルコニウムあるいはハフニルムより成るメタロセンの少なくとも1種類から成る触媒の存在において重合することにより得られる。他の有用な重合体はヨーロッパ特許出願公開（A）第317262号に記載されており、水素化重合体およびスチレンとジシクロペントジエンとの共重合体も使用できる。

脂肪族-または芳香族炭化水素の不活性炭化水素にメタロセン触媒が溶解された状態は、メタロセン触媒が活性化されるため、例えばメタロセン触媒をトルエンに溶かし、溶剤中で予備活性および反応が行われる。

COCの重要な性質は軟化点、融点、粘度、誘電特性、アンチオフセット・ウインドウ（anti off set window）および透明度である。これらはモノマー／コモノマー、コポリマー中のモノマー相互の比、分子量、分子量分布、ハイブリッドポリマー、ブレンドおよび添加物の選択によって有利に調整することができる。

また、非環式オレフィンとシクロオレフィンの反応仕込モル比は、目的とする環状構造を有するポリオレフィン樹脂により、広い範囲で変化させることができ、好ましくは50：1～1：50で、特に好ましくは20：1～1：20に調整される。

共重合成分が非環式ポリオレフィンとしてエチレン、シクロオレフィンとしてノルボルネンの計2種類の化合物を仕込んで反応させる場合、反応生成物の環状ポリオレフィン樹脂のガラス転移点（Tg）は、これらの仕込割合に大きく影響され、ノルボルネンの含有量を増加させると、Tgも上昇する傾向にある。例えばノルボルネンの仕込組成比を約60重量%にすると、Tgはほぼ60～70℃となる。

数平均分子量の如き物性値は、文献から公知の様に調整される。

本発明で使用される無色透明で光透過率の高い環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、GPCにて測定した数平均分子量が7500未満、好ましくは1000から7500未満、より好ましくは3000から7500未満、重量平均分子量が15000未満、好ましくは1000から15000未満、より好ましくは

4000～15000未満の範囲にあり、i. v.（極限粘度）が<0.25 d_{1/g}であり、Tgが好ましくは<70℃である低粘度の樹脂、とGPC法にて測定した数平均分子量が7500以上、好ましくは7500から50000、重量平均分子量が15000以上、好ましくは50000から500000の範囲にあり、i. v. が≥0.25 d_{1/g}である高粘度の樹脂との混合物であってもよいし、あるいはピークが一つの分子量分布を持ち、7500未満の数平均分子量を有する樹脂フラクションと7500以上の数平均分子量を有する樹脂フラクションとを持つか、あるいは二つ以上のピークがあり、その内の少なくとも1つのピークを持つ樹脂フラクションが7500未満の数平均分子量を有しそして他のピークを持つ樹脂フラクションが7500以上の数平均分子量を持っていてもよい。ここで樹脂フラクションとは、該環状構造を有するポリオレフィン樹脂が種々の数平均分子量等異なる成分の混合物で構成されている場合は、混合前の各樹脂成分で、それ以外の場合は最終合成生成物をGPC法等の適当な手段によって、分別した樹脂区分を言う。なおここで、これらの樹脂フラクションが単分散あるいは单分散に近い場合、Mnが7500というのはMwが15000にほぼ相当する。

環状構造を有する高分子量／低分子量のポリオレフィン樹脂は、前記の数平均分子量Mn、重量平均分子量Mw、極限粘度i. v. を有するため、分子量分布の分散度をあらわす尺度として用いられるMw/Mnが1～2.5と小さいこと、即ち单分散および单分散に近いために、ヒートレスポンス性が速く、定着強度の強いトナーが製造でき、低温度、低圧力で定着可能となるだけでなく、トナーの保存安定性、スペントトナー性や帶電量分布の均一性や帶電・除電効率の一定化を示す電気安定性に寄与している。ここで、特に低粘度の該樹脂が単分散あるいは单分散に近い場合、瞬時に溶融、凝固挙動を示す等のいわゆるトナーとしてのヒートレスポンス性がより優れたものとなり好ましい。

また前記の高-および低粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、無色透明でかつ高い光透過性を有するもので、例えばアゾ系顔料パーマネントルビンF6B（ヘキスト社製）を添加し、充分に混練の後、プレス機によりシート化したものも、透明性に優れていることが確認されたので、カラートナーへも充分に

応用が可能である。また当該樹脂はD S C法による測定では融解熱が非常に小さく、定着のためのエネルギー消費量が大幅に節減されることも期待できる。

また、高粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、前記の物性を有するため、低粘度の同樹脂の場合と比較して、トナーに構造粘性を付与し、それによりオフセット防止効果、紙やフィルム等被複写基材への接着性を向上させる。

ただし、該高粘度樹脂の使用量は結着樹脂全体に対して50重量%以上となると均一混練性が極度に低下してトナー性能に支障をきたす。つまり、高品位、即ち定着強度の高く、ヒートレスポンスに優れた鮮明な画像が得られなくなる。

本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、しかも前述の低粘度と高粘度の両方を有する前記ポリオレフィン樹脂を用いることにより、非オフセット温度幅が高温、低温両側に広がり、高速複写時の定着性が向上し、且つ、低温、低圧の定着性が同時に改善される。

非オフセット温度幅を低温側に広げるためには、数平均分子量が7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与し、非オフセット温度幅を高温側に広げるためには、数平均分子量が7500以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与するが、ここで、非オフセット温度幅をより効果的に高温側に広げるためには、数平均分子量が20,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂の存在が好ましい。結着樹脂全体に対する環状構造を有するポリオレフィン樹脂の数平均分子量が7500未満、そして7500以上の分子量範囲の含有割合は好ましくは両者とも、結着樹脂全体を100重量部とした時に、0.5重量部以上、より好ましくは両者とも5重量部以上である。なお、ここで両者とも0.5重量部未満の含有量であると、実用的な広いオフセット温度幅が得られ難い。

また、数平均分子量7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂と数平均分子量25,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂からなる環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、これら低、高粘度成分の樹脂の相溶性を高めるために、数平均分子量7500以上25,000未満の中粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂を添加することが連続的に非オフセット巾を持たらす点で有効であることが判明した。

つまり、結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂類がGPCにより測定したMnが7500未満、7500以上25,000未満および25,000以上の3つの各分子量範囲の樹脂または樹脂フラクションより成る場合も本発明の有利な実施形態である。ここで、前記各分子量範囲を構成する樹脂フラクションとしては、1つ或いは2つのピークを持つ分子量分布を有する樹脂がMn表示で前記3つの各分子量範囲のフラクションに分けられる場合でも良いし、混合等により3つ以上のピークを持つ分子量分布の樹脂が前記各分子量範囲にそれぞれ少なくとも1つの分子量ピークを持つ場合でもよい。

相溶性を高めるため中粘度の前記ポリオレフィン樹脂または樹脂フラクションの割合は、結着樹脂全体を100重量部とした場合に、1重量部以上が好ましく、より好ましくは5重量部以上である。

本発明においては、Mnが7500未満と7500以上の両方の範囲の樹脂または樹脂フラクションで組成されるポリオレフィン樹脂と他の樹脂を混合して結着樹脂として用いたトナーも、高品位、即ち定着強度に優れ、鮮明な画像を実現する。ここで他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、スチレンーアクリル樹脂、または他のアクリル系樹脂のいずれか1つあるいは上記の各ポリマーの混合物またはハイブリッドポリマーがある。この場合、結着樹脂中における環状構造を有するポリオレフィン樹脂とその他の樹脂との使用割合は、結着樹脂全体を100重量部とした場合、前者を1~100、好ましくは20~90、更に好ましくは50~90重量部、後者は99~0、好ましくは80~10、更に好ましくは50~10重量部とするのが好ましい。前者を1重量部未満とした場合には、高品位画像を得ることが困難になる。

環状構造を有するポリオレフィン樹脂にカルボキシル基を導入することにより、他の樹脂との相溶性を良くしたり、顔料の分散性を向上させることができる。更に複写基材である紙やフィルムとの接着性を向上せしめ、定着性の増大がもたらされる。先ず最初に環状構造を有するポリオレフィン樹脂を重合し、その次にカルボキシル基を導入するという二段階の反応方法が有利である。

このカルボキシル基を該樹脂に導入する方法は少なくとも2つある。1つは溶融空気酸化法で樹脂の末端にあるメチル基などのアルキル基を酸化し、カルボキシル基とするものである。ただし、この方法ではメタロセン触媒により合成された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、枝分かれがほとんどないので、多くのカルボキシル基を導入することは困難である。他の方法は該樹脂に過酸化物を加え、発生したラジカルの部分に無水マレイン酸、そのエステル、その誘導体、アミドおよび他の極性の不飽和化合物を反応させるものである。この方法の場合、理論的には多くのカルボキシル基を該樹脂上に導入することが可能であるが、導入割合が多くなると樹脂が黄変し、透明性が悪くなる。よって用途をトナーと限定した場合、該樹脂に対し重量比で1～15%の無水マレイン酸を導入するのが好ましい。水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様な向上が実現できる。

また、トナーの定着性を向上させるために、環状構造を有するポリオレフィン樹脂に架橋構造を導入することができる。この架橋構造を導入する方法の1つは、非環式オレフィン類、シクロオレフィン類とともに、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン等のジエンモノマーを加え反応させ、三元の環状構造を有するポリオレフィンを得ることによる。この方法により、該樹脂は架橋剤なしでも活性を示す末端を有し、酸化、エポキシ化等公知の化学反応によりあるいは架橋剤を加えることにより架橋構造を有することにより機能化される。

他の方法は、上述のカルボキシル基を導入した環状構造を有するポリオレフィン樹脂に亜鉛、銅、カルシウム等の金属を添加し、次いでスクリュー等で混合溶融し、樹脂中に均等に微細粒子として分散させアイオノマーとすることにより架橋構造を与えることである。アイオノマーの技術自体は、例えば韌性を得る目的で、部分的にまたは完全に中和されて二価の金属塩の形態となることができるカルボキシル基を含むエチレンのターポリマーが開示（米国特許第4,693,941号明細書）され、特表平6-500348号公報には、同じ目的において、不飽和カルボン酸のアイオノマーを含むポリエステル樹脂成形体をそのカルボン酸基の約20～80%を亜鉛、コバルト、ニッケル、アルミニウムまたは銅（II）で中和したものが報告されている。

本発明のトナーでは、オフセット防止性を高めるために、公知の機能付与剤を用いるが、さらにこの性能を改善するため、ワックスの添加が有効であると判明した。ここで極性ワックスとして、アミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸およびそのエステル、高級脂肪酸金属石鹼、部分ケン化高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、非極性ワックスとしてポリオレフィンワックス、パラフィンワックスから選ばれる少なくとも1種類のワックスを機能付与剤として用いることができる。

即ち、極性ワックスは、非極性である前記ポリオレフィン樹脂に対し、極性の違いにより外滑として働き、又、非極性のポリオレフィンワックスなどは、主にその分子量の低さに起因する表面易移行性のために外滑として機能して、非オフセット性の向上に寄与するものと考えられる。

本発明の静電荷像現像用トナーは、上記結着樹脂に着色剤と電荷調整剤および機能付与剤と必要に応じてその他の添加剤を加え、従来公知の方法、例えば押出成形、混練り、粉碎、分級等の方法によって得ることができ、更に流動化剤、滑剤などが添加される。

この場合、着色剤としては、カーボンブラック、ジアゾイエロー、フタロシアニンブルー、キナクリドン、カーミン6B、モノアゾレッド、ペリレン等、従来公知のものを使用することができる。

また、電荷調整剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、合金属脂肪酸変性ニグロシン染料、3,5-ジ-*β*-第三ブチル-*α*-サリチル酸のクロム錯体、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン染料、アゾクロム錯体等、従来公知のものを使用することができる。

更に、本発明のトナーには、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動化剤や、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム等の脂肪酸金属塩からなる滑剤を添加することもできる。

本発明のトナーは乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナーおよび液体トナーとして使用することができる。更に、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、電子写真式高速印刷機にまたフルカラートナーとしてカラー複写機、カラーレーザー複写機、カ

ラーレーザープリンターに応用できる。

実施例

以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

本発明で使用される環状構造を有するポリオレフィン樹脂についての物性の測定法は以下の通りである：

分子量測定のためのG P C測定条件

分子量換算方法：標準ポリエチレン使用

使用カラム : JORDI-SAEULE 500×10 LINEAR

移動相 : 1, 2-ジクロロベンゼン (135°C)

(流速 0.5 mL/分)

検出器 : 示差屈折計

極限粘度の測定法： デカリン100mLに該樹脂1.0gを均等に溶解させたときの、135°Cにおける固有粘度

(トナーの調製方法1)

乾式非磁性一成分及び乾式二成分系；電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、アミドワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、着色剤としてのマゼンタ顔料（ヘキスト社製、パーマネントルビンF6B）5重量%および結着樹脂としては89.5重量%を混合し、二本ロールにて130°Cで溶融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。

(トナーの調製方法2)

乾式磁性一成分系；磁性粉（チタン工業社製、BL100）40重量%、電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、ワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、体质顔料および構造粘性改良剤としての炭酸カルシウム（白石カルシウム社製）2.0重量%および結着樹脂としては52.5重量%を混合し、二本ロールにて150°Cで溶融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを

作成した。

(トナーの調整方法3)

乾式重合系；電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、ワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、着色剤としてのマゼンタ顔料（ヘキスト社製、パーマネントルビンF6B）5重量%を結着樹脂の重合時に結着樹脂89.5重量%に相当するモノマー成分に機械分散混合し、界面重合法により平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。

(トナーの調整法4)

液乾式系；乾式重合系の処方で得られたトナー40重量%と電解液（エクソン社製、アイソパーH）60重量%を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

(トナーの調製方法5)

液体トナー；着色剤としてカーボンブラック（三菱化学社製、MA-7）1重量部、電荷調整剤（ヘキスト社製、リフレックスブルーR51）0.5重量部および結着樹脂としては98.5重量部を40重量%と電解液（エクソン社製、アイソパーH）60重量%を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

表1

実施例又は 比較例No.	トナーの 調整方法	結着樹脂の処方			
		サンプルNo.	重量%	サンプルNo.	重量%
実施例1	1及び3	1	89.5	-	-
実施例2	1及び3	1	60	2	29.5
実施例3	1及び3	1	60	7	29.5
実施例4	1及び3	3	89.5	-	-
実施例5	1及び3	3	60	7	29.5
実施例6	1及び3	5	89.5	-	-

実施例 7	1 及び 3	5	60	7	29. 5
実施例 8	1 及び 3	1	60	2	14. 5
				9	15
実施例 9	2	1	52. 5	—	—
実施例 10	2	1	30	2	22. 5
実施例 11	2	1	30	7	22. 5
実施例 12	2	1	30	8	22. 5
実施例 13	2	3	52. 5	—	—
実施例 14	2	3	30	7	22. 5
実施例 15	2	3	30	8	22. 5
実施例 16	2	5	52. 5	—	—
実施例 17	2	5	30	7	22. 5
実施例 18	2	5	30	8	22. 5
実施例 19	2	1	30	2	11
		2		9	11. 5
実施例 20	4 及び 5	1	39. 4	—	—
実施例 21	4 及び 5	1	24	2	15. 4
実施例 22	4 及び 5	1	24	7	15. 4
実施例 23	4 及び 5	1	24	8	15. 4
実施例 24	4 及び 5	3	39. 4	—	—
実施例 25	4 及び 5	3	24	7	15. 4
実施例 26	4 及び 5	3	24	8	15. 4
実施例 27	4 及び 5	5	39. 4	—	—
実施例 28	4 及び 5	5	24	7	15. 4
実施例 29	4 及び 5	5	24	8	15. 4
実施例 30	4 及び 5	1	24	2	7. 4
				9	8
比較例 1	1 及び 3	7	89. 5	—	—
比較例 2	1 及び 3	8	89. 5	—	—

比較例 3	2	7	52.5	—	—
比較例 4	2	8	52.5	—	—
比較例 5	4 及び 5	7	39.4	—	—
比較例 6	4 及び 5	8	39.4	—	—

表 2 に本発明に使用した環状構造を有するポリオレフィン樹脂の基本物性を示す。

表 2 : 基本物性

サンプルNo	名称	Mw	Mn	i. v.	HDT	Mw/Mn	Tg
1	MT 845	6250	3350	0.19	< 70	1.9	61
2	MT 854	66100	27700	1.39	≥70	2.4	66
3	T-745'-M0	6800	3400	<0.25	< 70	2.0	78
5	T-745'-CL	12000	3900	<0.25	< 70	3.5	76
7	タフトン NE 2155: 花王社製、ポリエステル樹脂						
8	MC 100 : 日本カーバイド工業、スチレンアクリル樹脂						
9	MT849	40100	22200	0.7	≥70	1.8	65
10	T-745	7000	3800	0.19	< 70	1.8	68

Tg : ガラス転移点

サンプルNo. 1 (MT 845) 、 No. 2 (MT 854) 、 No. 9 (MT

849) は環状構造を有するポリオレフィン樹脂であり、それぞれ低粘度、高粘度、中粘度のものである。

サンプルNo. 3 (T-745' - MO) : エチレン、ノルボルネンの二元共重合体であるサンプルNo. 10 (T-745) に過酸化物と T-745 に対し重量比で 7% の無水マレイン酸を反応させ、カルボキシル基を導入したもの。

サンプルNo. 5. (T-745' - CL) 、カルボキシル基を導入したサンプルNo. 3 (T-745' - MO) のカルボキシル基の約 70% を亜鉛で中和し、アイオノマーとしたもの。

タフトンNE 2155 : $T_g = 65^\circ\text{C}$

MC 100 : $T_g = 69^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 53000$ 、 $M_n = 23000$ 、 $M_w/M_n = 2.3$

上記トナー調製法 1、2、3 にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機（キャノン社製 PC 100）に入れて性能試験を行った。

次にトナー調製法 4、5 にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機（リコー社製 FT 400i）に入れて性能試験を行った。その結果を表 3 にまとめて示した。

表 3

	定着性 10枚/ 分	画像鮮明度		光透過性 624nm	スペント トナー性	非オフセ ット性
		細線 解像力	グレー スケール			
実施例 1	○	○	○	○	○	△
実施例 2	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	△	△	△	△	△
実施例 4	◎	○	○	○	○	△
実施例 5	◎	○	○	○	○	△

実施例 6	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7	◎	△	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 10	○	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 11	○	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 12	○	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 13	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 14	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 15	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 16	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 17	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 18	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 19	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 20	○	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 21	○	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 22	○	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 23	○	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 24	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 25	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 26	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 27	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 28	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 29	◎	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 30	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1		×	△	△	△	○	○	×	×
比較例 2		×	×	×	×	-	-	×	×
比較例 3		×	○	○	○	-	-	×	×
比較例 4		×	○	○	○	-	-	×	×

比較例 5	×	○	○	-	×	×
比較例 6	×	○	○	-	×	×

実施例 1～8、20～30 および比較例 1、2、5、6においては、2通りのトナー調整方法を用いているが、トナー組成および樹脂骨格が共通であるため、評価項目での結果は同一である。

評価方法と判定基準

1) 定着性

それぞれの処方に調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを 10 枚／分、110～140℃ の範囲でいずれも 10℃ 刻みで再生紙に複写した試料をザーランド社製の耐磨耗性試験機を利用して消しゴムで 10 回摩擦した。その際の荷重は 40 g/cm² であった。その試料をマクベス式反射濃度計にて印字濃度を測定した。各温度での測定値が 1 つでも 65% 未満であった場合を×、65 以上 75% 未満を△、75% 以上 85% 未満を○、85% 以上を◎とした。

2) 画像鮮明度

それぞれの処方に調整したトナーを用いて再生紙に複写した資料をデータクエスト社製の画像見本によって測定した。複写画像の細線解像力及びグレースケールを判定基準とし、細線解像力が 200 ドット／インチ以下を×、201～300 ドット／インチを△、301 ドット／インチ以上を○とした。また、グレースケールに関しては画像見本と複写画像との間の反射濃度比が各グレースケールのステップ毎で 65% 未満を×、65 以上 75% 未満を△、75% 以上を○とした。

3) 光透過性

実施例、比較例の処方に調整したマゼンタ色トナーを用い、各々膜厚 100 μm のシート状サンプルを作成した。当該シートサンプルの光透過性を 624 nm にピークを持つ分光フィルターを用い測定した。624 nm における透過率 8% 未満を×、8 以上 11% 未満を△、11% 以上を○とした。

4) 耐スペントトナー性

現像剤ボックスの中に実施例、比較例に記載したトナーとパウダーテック社製

フェライトキャリアーを所定量入れ、1週間攪拌・摩擦処理したトナー付着キャリアーを5g計り取る。それを石鹼水に入れて、静電気にて表面付着したトナーを除去し、マグネットにてキャリアー磁性粉のみを取り出す。その磁性粉をアセトン中に浸漬し、表面融着のスペントトナーを溶解除去し、浸漬処理前後の重量変化が0.2%以下を○、0.2~0.5%を△、0.5%以上を×とした。

5) 非オフセット性

それぞれの処方にて調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚/分、90~180°Cの範囲でいずれも10°C刻みで再生紙に複写した試料の非画像部分の印字濃度をマクベス式反射濃度計で測定した。印字濃度が0.2以下（紙の印字濃度=0.15）の時を非オフセットとし、非オフセットの上下限温度差が、0°Cを×、1~20°Cを△、21~40°Cを○、40°C以上を◎とした。

請求の範囲

1. 結着樹脂、着色剤、機能付与剤および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はG P Cにより測定した数平均分子量 (M_n) が 7 5 0 0 未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が 7 5 0 0 以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度 (i. v.) $\geq 0.25 \text{ dl/g}$ で、かつ G P C 法による測定において数平均分子量 (M_n) が 7 5 0 0 以上で重量平均分子量 (M_w) が 1 5 0 0 0 以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする静電荷像現像用トナー。
2. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂 1 ~ 1 0 0 重量部に、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系共重合樹脂、スチレンアクリル樹脂、又は他のアクリル系樹脂のいずれか 1 つ又はその混合物からなる他の樹脂を 9 9 ~ 0 重量部配合した結着樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。
3. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が少なくとも 1 つの極性の官能基を持つ請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用トナー。
4. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂がカルボキシル基、水酸基およびアミノ基より成る群から選択される少なくとも 1 つの極性の官能基を持つ請求項 3 に記載の静電荷像現像用トナー。
5. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、アイオノマーである請求項 1 ~ 4 項の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。
6. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、架橋された構造を有するものであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。
7. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、ジエン、エステル、アミド、スルフィドまたはエーテルによって架橋された構造を有する請求項 6 に記載の静電荷像現像用トナー。

8. 少なくとも 1 種類の極性ワックスを機能付与剤として用いる請求項 1 ~ 7 の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

9. アミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸及びそのエステル、高級脂肪酸金属石鹼、部分ケン化高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコールから選ばれた少なくとも 1 種類の極性ワックスを機能付与剤として用いる請求項 8 に記載の静電荷像現像用トナー。

10. 少なくとも 1 種類の非極性ワックスを機能付与剤として用いる請求項 1 ~ 7 の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

11. ポリオレフィンワックスまたはパラフィンワックスから選ばれた少なくとも 1 種類の非極性ワックスを機能付与剤として用いる請求項 10 に記載の静電荷像現像用トナー。

12. 結着樹脂を構成する環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、GPCにより測定した数平均分子量 (M_n) で 7500 未満、それ以上で 25,000 未満および 25,000 以上の 3 つ以上の分子量範囲を持つ樹脂または樹脂フラクションを含有する請求項 1 ~ 11 の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

13. 0.5 ~ 5 重量% の電荷調整剤、1 ~ 10 重量% のワックス、0.1 ~ 2 重量% の煙霧質シルカ、1 ~ 10 重量% の顔料および 85 ~ 95 重量% の結着樹脂を含有する 30 ~ 50 重量% の固形分含有量の重合系と 50 ~ 70 重量% の電解質溶液を含有する液乾式系。

14. 0.5 ~ 1.5 重量% のカーボンブラック、0.5 ~ 1.5 重量% の電荷調整剤および 85 ~ 95 重量% の結着樹脂を含有する 30 ~ 50 重量% の混合物と 50 ~ 70 重量% の電解質溶液を含有する液体トナー。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ G03G9/087, G03G9/08, G03G9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ G03G9/087, G03G9/08, G03G9/12Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-27714, A (Xerox Corp.), February 4, 1994 (04. 02. 94) & US, 5324616, A	1-12
Y	JP, 46-6157, B (Ricoh Co., Ltd.), February 16, 1971 (16. 02. 71), Column 1, lines 22 to 26 (Family: none)	13
Y	JP, 6-214431, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), August 5, 1994 (05. 08. 94), Column 4, line 42 to column 5, line 7 ; column 7, lines 2 to 22 (Family: none)	13, 14
Y	JP, 6-41402, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), February 15, 1994 (15. 02. 94), Column 8, lines 9 to 13 ; column 7, lines 13 to 28 (Family: none)	14
Y	JP, 6-19220, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), January 28, 1994 (28. 01. 94), Claim 1 (Family: none)	14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

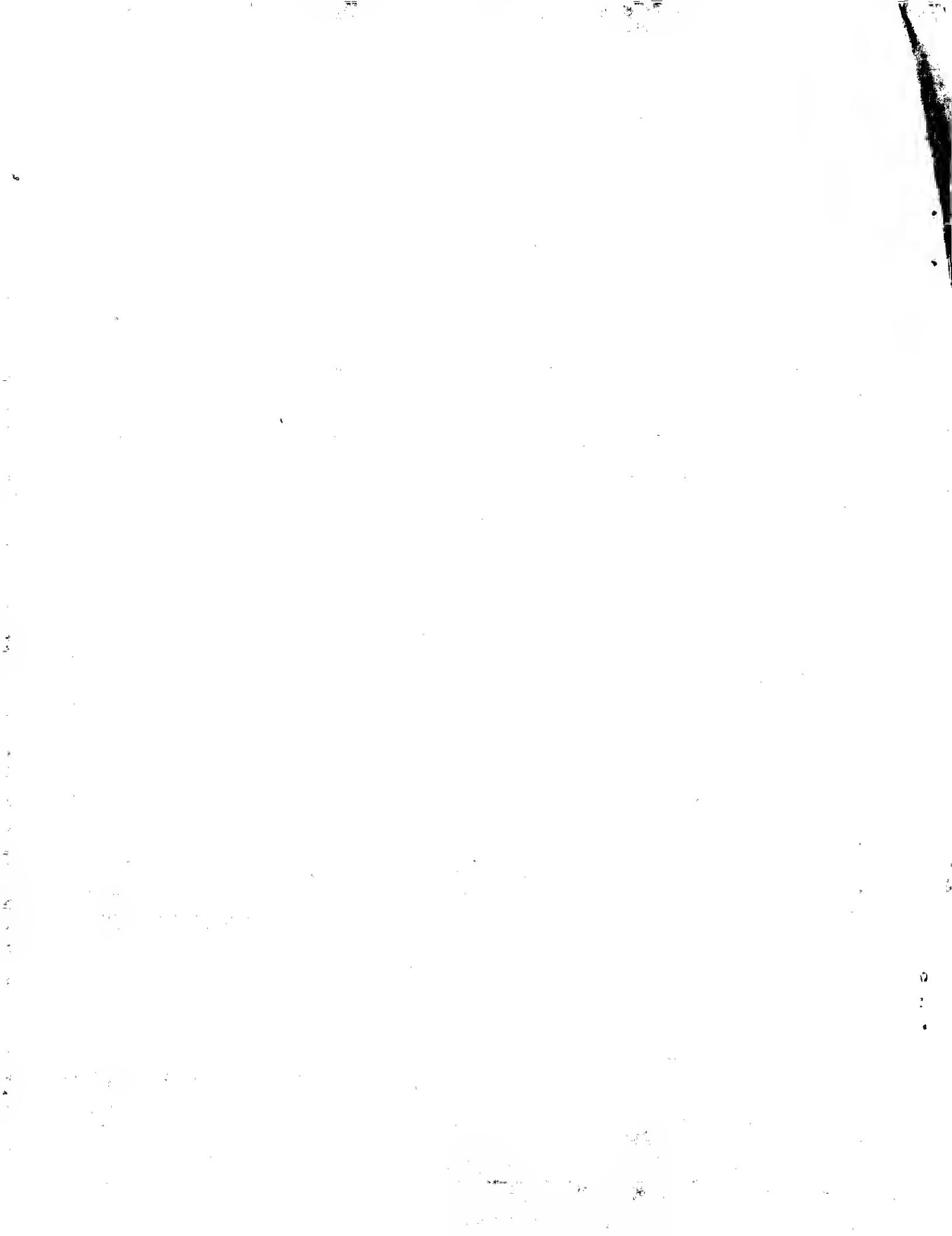
* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
March 12, 1998 (12. 03. 98)Date of mailing of the international search report
March 24, 1998 (24. 03. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. G03G9/087 G03G9/08 G03G9/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. G03G9/087 G03G9/08 G03G9/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-27714, A (ゼロックスコードレイション) 4. 2月1994(04.02.94) & US, 5324616, A	1-12
Y	JP, 46-6157, B (株式会社リコー) 16.2月.19 71 (16.02.71) 第1欄22-26行 (ファミリーなし)	13
Y	JP, 6-214431, A (新日鐵化学株式会社) 5.8月. 1994(05.08.94) 第4欄42行-第5欄7行、第7欄 2-22行 (ファミリーなし)	13, 14
Y	JP, 6-41402, A (大日本インキ化学工業株式会社) 1 5.2月.1994(15.02.94) 第8欄9-13行、第7 欄13-28行 (ファミリーなし)	14
Y	JP, 6-19220, A (大日本印刷株式会社) 28.1月. 1994(28.01.94) 特許請求の範囲第1項 (ファミリー	14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.03.98

国際調査報告の発送日

24.03.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

井上 潤一

2C 7132

電話番号 03-3581-1101 内線 3223

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	なし)	